JUSTUS LIEBIG'S
ANNALEN
DER
CHEMIE.

HERAUSGEGEBEN
VON

A. v. BAEYER, O. WALLACH, E. FISCHER,
C. GRAEBE, TH. ZINCKE UND J. THIELE.

BAND **394.**

LEIPZIG.
C. F. WINTER'SCHE VERLAGSHANDLUNG
1912

Digitized by Google

Digitized by Google

Inhaltsanzeige des 394. Bandes.

Erstes Heft.

Seite

Aus dem chemischen Institut zu Marburg:

Zinke, Th., Über die Einwirkung von Salpetersäure auf Halogenderivate von o-Alkylphenolen 1

I. Derselbe und W. Pfaffendorf, Über Tetrachlor-o-kresol und seine Umwandlung in Perchlorindon . . . 3

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Jena:

I. Wolff, Ludwig, Über Diazoanhydride (1,2,3-Oxydiazole oder Diazoxyde) und Diazoketone 23

II. Derselbe, Verhalten von Diazobenzolimid gegen Anilin und p-Toluidin 59

III. Derselbe, Anlagerung von Diazobenzolimid an Chinone. [Erste Abhandlung.] 68

IV. Derselbe, Methode zum Ersatz des Sauerstoffatoms der Ketone und Aldehyde durch Wasserstoff. [Erste Abhandlung.] 86

Thiel, A., Notiz betreffend die Konstitution der Orsellinsäure 108

Zweites Heft.

Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Graz:

Scholl, Roland, und Christian Seer, Abspaltung aromatisch gebundenen Wasserstoffs und Verknüpfung aromatischer Kerne durch Aluminiumchlorid 111

Mitteilung aus dem chemischen Laboratorium der kgl. bayrischen Akademie der Wissenschaften zu München:

Schlenk, Wilhelm, Beiträge zur Kenntnis der Valenz des Kohlenstoffs, Arsens und Siliciums 178

Mitteilung aus dem pharmazeutischen Laboratorium des chemischen Instituts der Universität Göttingen:

Mannich, C., Über Morphinglucosid 223

Mitteilung aus dem organisch-chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule Hannover:

Behrend, Robert, und Gerhard ten Doornkaat Koolman, Über eine neue Darstellung der Muconsäure 228

Digitized by Google

Drittes Heft.

Seite

Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Bristol:
Nierenstein, M., und F. W. Rixon, Über einige Reduktionsprodukte der Ellagsäure 249

Mitteilungen aus der naturwissenschaftlich-mathematischen Abteilung des chemischen Universitätslaboratoriums zu Freiburg i. Br:
Fromm, Emil, Über Disulfide mit benachbarten Doppelbindungen; über Abkömmlinge der Dithiobiurete und Thiurete 258
Derselbe, Über Tetraphenyldiimidotetrahydromiazthiol (3, 5-Diphenylimino-4, 2-diphenyl-tetrahydro-1, 2, 4-thiodiazol) 284
Derselbe, Über Thioderivate der Ketone 290
Derselbe, und Julius Flaschen, Stereoisomerie bei den Abkömmlingen des Phenacylsulfids 310
Derselbe, Hans Benzinger und Fritz Schäfer, Abkömmlinge des Äthylenmercaptans, $SH.CH_2.CH_2.SH$, Dithioäthylens, SH.CH:CH.SH, und des Dithioacetylens, SH.C:C.SH 325
Derselbe, und Aquila Forster, Die Spaltung des Benzyldisulfids mit Alkali 338
Derselbe, Aquila Forster, u. Boris v. Scherschewitzki, Über einige Mercaptale und Mercaptole und deren Abkömmlinge 343
Fischer, Emil, Waldensche Umkehrung und Substitutionsvorgang, II 350
Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Göttingen:
Wallach, O., Zur Kenntnis der Terpene und der ätherischen Öle [Abhandlung CXII] 362

Digitized by Google

JUSTUS LIEBIG'S
ANNALEN DER CHEMIE.

394. Band.

Über die Einwirkung von Salpetersäure auf Halogenderivate von o-Alkylphenolen;

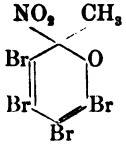
von *Th. Zincke.*

[Aus dem chemischen Institut zu Marburg.]

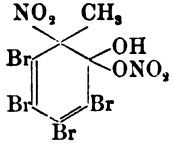
(Eingelaufen am 1. August 1912.)

Das *Tetrabrom-o-kresol* läßt sich, wie ich in Gemeinschaft mit W. Klostermann gezeigt habe[1]), durch Salpetersäure in zwei Verbindungen überführen, in ein *Chinitrol* und in ein *Salpetersäurechinitrol*, welche durch die Formeln I und II ausgedrückt werden:

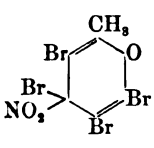
I



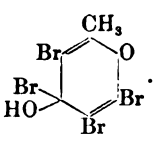
II



III



IV



Das *Chinitrol* zeigt allerdings einige Umwandlungen, welche darauf hindeuten, daß es ein *p-Derivat* sein könnte und ihm Formel III gegeben werden müsse. Der Übergang in ein *Tetrabrom-o-methylenchinon* unter Abspaltung von salpetriger Säure spricht aber entschieden dafür, daß in ihm ein *o-Derivat* vorliegt.

Auch das Verhalten des aus dem *Chinitrol* leicht darstellbaren *Chinols*, welches jedenfalls in der Konstitution dem *Chinitrol* entspricht, ist das eines *o-Derivats*. Es geht freilich beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 679 (1907).

Digitized by Google

in *Tribrom-p-toluchinon* über, was zugunsten von Formel IV sprechen würde; auf andere Weise hat sich aber eine Abspaltung vom Bromwasserstoff nicht erreichen lassen. Mit Anilin geht das *Chinol* nicht in ein *Anilido-p-toluchinon* über, wie es Formel IV fordern würde, sondern es entsteht ein gut charakterisiertes *Anilid* des *Chinols*. Die Umwandlung des Chinitrols (I) in Derivate der p-Reihe beruht also wohl auf Umlagerungen, wie sie bei o-Chinonderivaten häufig beobachtet worden sind.

Das *Salpetersäurechinitrol*, dem Formel II zukommen muß, wenn das *Chinitrol* ein o-Derivat ist, löst sich in Soda und geht dabei in eine Verbindung von gleicher Zusammensetzung, aber anderen Eigenschaften über. Augenscheinlich handelt es sich um eine hydrolytische Spaltung, welche unter Bildung einer offenen Kette vor sich geht, vergleichbar mit der Spaltung, welche verschiedene Ketochloride unter dem Einfluß von Alkali erleiden. Dem Spaltungsprodukt würde demnach die Formel:

$$CH_3—CH(NO_2)—CBr=CBr—CBr=CBr—CO—O—NO_2$$

zukommen, welche auch in Ermangelung einer besseren vorläufig angenommen wurde; eine Stütze für diese Auffassung hat sich aber bis jetzt nicht erbringen lassen.

Das *Spaltungsprodukt* zeichnet sich durch zwei Umwandlungen aus; beim Erwärmen mit Schwefelsäure geht es in eine Verbindung: $C_{10}Br_8O_2$ über, nicht in C_5Br_4HO, wie zuerst angenommen wurde. Andererseits verliert es unter dem Einfluß von Anilin das gesamte Brom. Dieser Vorgang ist noch ganz rätselhaft; die Verbindung $C_{10}Br_8O_2$ dürfte sich dagegen aufklären lassen. Wie die weiteren Versuche ergeben haben, kann sie in eine bromärmere Verbindung übergeführt werden, welche in ihrem Verhalten an das *Perchlorindon* C_9Cl_6O [1]) erinnert; sie könnte also *Perbromindon* C_9Br_6O sein. Die Analysen stimmen aber nicht ausreichend für diese Formel, und da vorläufig ein Vergleichsobjekt fehlt, so haben wir, um

[1]) Zincke und Günther, diese Annalen 272, 243 (1902)

Digitized by Google

weitere Anhaltspunkte zu gewinnen, die Versuche auf das *Tetrachlor-o-kresol* übertragen. Dieses hat sich dann auch durch verschiedene, den Bromverbindungen analoge Zwischenprodukte hindurch in *Perchlorindon* überführen lassen. Die folgenden Blätter enthalten die Resultate dieser Untersuchungen. Für die Bromreihe sind aber noch weitere Versuche nötig.

[Erste Mitteilung.]

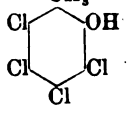
Über Tetrachlor-o-kresol und seine Umwandlung in Perchlorindon;

von *Th. Zincke* und *W. Pfaffendorf.*

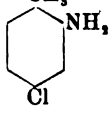
Das zurzeit noch nicht beschriebene *Tetrachlor-o-kresol* (I) ist weniger leicht zugänglich, als die entsprechende p-Verbindung.[1]) Aus *o-Kresol* und aus *o-Toluidin* läßt es sich nicht darstellen, beide liefern beim Chlorieren ein *Ketochlorid* von der Formel $C_7H_5Cl_5O$, welches bei der direkten Reduktion hauptsächlich *3,5-Dichlor-o-kresol* gibt. Spaltet man aber vorher Salzsäure ab, so bildet sich beim Reduzieren *3,4,5-Trichlor-o-kresol*, das auf diese Weise zugänglich ist.[2])

Auch aus dem *4-Chlor-o-toluidin* (II) hat sich bei den früheren Versuchen das *Tetrachlor-o-kresol* nicht darstellen lassen.

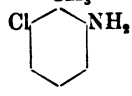
I



II



III



[1]) Diese Annalen **328**, 281 (1903).

[2]) Kortenbach, Dissertation, Marburg 1905.

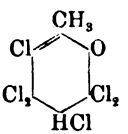
Digitized by Google

Eine Wiederholung dieser Versuche hat nun ergeben, daß das entstehende *Ketochlorid* $C_7H_4Cl_6O$ bei der Reduktion in ein Gemisch von *Tri-* und *Tetrachlor-o-kresol* übergeht; die Abspaltung von Salzsäure und die Überführung in ein *Ketochlorid* $C_7H_3Cl_5O$ begegnet aber noch Schwierigkeiten.[1]) Leicht kommt man dagegen vom *6-Chlor-o-toluidin* (III) ausgehend zum Ziel.

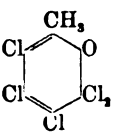
Wird das *6-Chlor-o-toluidin* bei Gegenwart von Salzsäure in Eisessiglösung chloriert, so entsteht ein *Ketochlorid* $C_7H_4Cl_6O$, welches dem aus *4-Chlor-o-toluidin* dargestellten sehr ähnlich ist, durch Zinnchlorür wird es ebenfalls zu einem Gemisch von *Tri-* und *Tetrachlor-o-kresol* reduziert. Mit Hilfe von Natriumacetat kann es leicht in ein *Ketochlorid* $C_7H_3Cl_5O$ übergeführt werden, und dieses läßt sich zu *Tetrachlor-o-kresol* reduzieren, das beim Chlorieren wieder in das Pentachlorketochlorid zurückverwandelt wird.

Was die Konstitution dieser Ketochloride angeht, so wird das aus *6-Chlor-o-toluidin* dargestellte der Formel IV entsprechen; eine andere Auffassung erscheint ausgeschlossen. Für die isomere, aus *4-Chlor-o-toluidin* entstehende Verbindung kommen dagegen zwei Formeln in Betracht, auf welche hier aber nicht eingegangen werden kann, da eine nähere Untersuchung noch aussteht. Auch für das aus der Verbindung $C_7H_4Cl_6O$ (IV) durch Abspaltung von Salzsäure erhaltene Ketochlorid $C_7H_3Cl_5O$ sind zwei Formeln möglich (V und VI), zwischen denen eine Entscheidung zurzeit nicht getroffen werden kann, doch gibt vielleicht die Untersuchung des Ketochlorids aus *4-Chlor-o-toluidin* hier Aufschluß.

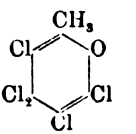
IV



V



VI



In seinem Verhalten gegen Salpetersäure stimmt das

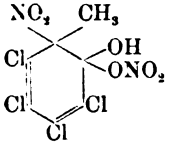
[1]) Die betreffenden Versuche sollen später mitgeteilt werden.

Digitized by Google

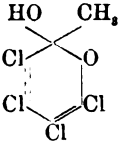
Tetrachlor-o-kresol (I) insofern nicht ganz mit der entsprechenden Bromverbindung überein, als es nicht in ein *Chinitrol* hat umgewandelt werden können. Wie die Versuchsbedingungen auch gewählt wurden, immer entstand sofort das *Salpetersäurechinitrol* (vgl. den experimentellen Teil). Dieses Additionsprodukt ist infolgedessen in der Chlorreihe sehr leicht zugänglich, während in der Bromreihe umgekehrt das *Chinitrol* leicht darstellbar ist.

Wir fassen das Salpetersäurechinitrol in derselben Weise auf wie die Bromverbindung[1]) und geben ihr die Formel VII.

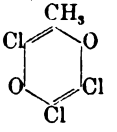
VII



VIII



IX



Eine direkte Rückverwandlung in *Tetrachlor-o-kresol* gelingt nicht, wohl aber läßt sich das *Salpetersäurederivat* durch Erhitzen mit Benzin oder Ameisensäure leicht in das zugehörige *Chinol* (VIII) überführen, welches bei der Reduktion glatt *Tetrachlor-o-kresol* gibt. Wird das *Salpetersäurechinitrol* mit Essigsäure und etwas Schwefelsäure erhitzt, so geht es in *Trichlortoluchinon* (IX) über; auch beim Schmelzen für sich entsteht das Toluchinonderivat.

Das sind die gleichen Umwandlungen wie in der Bromreihe, und wie dort, so sprechen sie auch hier für das Vorliegen einer *parachinoiden* Verbindung. Es wurde aber schon oben betont, daß das Gesamtverhalten der Bromverbindungen darauf hinweist, daß sie *orthochinoid* sind. Was für die Bromreihe gilt, muß natürlich auch für die Chlorreihe Gültigkeit haben.[2])

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 679 (1907).

[2]) Auch das *3,4,5-Tribrom-o-kresol* gibt ein Salpetersäurechinitrol, welches sich aber nicht in ein *Chinol* hat überführen lassen; an Stelle des Chinols entsteht unter Abspaltung von Brom und Stickstoffdioxyd eine Verbindung $C_7H_5Br_2NO_4$, welche bei der Reduktion ein *Dibromhomobrenzcatechin* liefert.

Digitized by Google

Von Bedeutung ist auch das Verhalten des schon erwähnten Chinols (VIII); es gleicht vollständig der Bromverbindung und gibt ein *Acetylderivat* und ein charakteristisches *Anilid*. Beim Erwärmen mit Eisessig und Schwefelsäure wandelt es sich unter Abspaltung von Salzsäure in *Trichlor-p-toluchinon* um. Durch einfaches Erhitzen hat sich diese Umwandlung aber nicht erreichen lassen; bei höherer Temperatur spaltet sich allerdings Salzsäure infolge tiefergehender Zersetzung ab, ein Teil des Chinols bleibt aber unverändert und *Trichlor-p-toluchinon* bildet sich nicht.

In ätherischer Lösung läßt sich das *Chinol* durch die roten Stickoxyde wieder in *Salpetersäurechinitrol* überführen, woraus wohl geschlossen werden darf, daß in ihm die Nitrogruppe in Form von O—NO enthalten ist.

Soda löst das *Salpetersäurechinitrol* und wandelt es dabei in eine isomere Verbindung um. Wie in der Bromreihe nehmen wir auch hier eine Sprengung des Sechsringes unter Aufnahme und Wiederabgabe von Wasser an und drücken die fragliche Verbindung vorläufig durch die Formel X aus:

X

$$CH_3—CH(NO_2)—CCl=CCl—CCl=CCl—CO—O—NO_2.$$

Ein Beweis für diese Formel hat hier aber ebensowenig erbracht werden können, wie in der Bromreihe.

Im Verhalten gleicht die Chlorverbindung (X) durchaus dem Bromderivat, sie reagiert aber weniger energisch mit Alkali und mit Anilin. Die Lösung in Alkali gibt mit konz. Schwefelsäure und Diphenylamin keine Blaufärbung, erwärmt man aber die Verbindung vorher mit etwas Eisessig, so tritt sofort Bläuung ein, die aber wohl durch Stickoxyde bewirkt wird.

Im Gegensatz zur Bromverbindung läßt sich das Spaltungsprodukt nicht direkt aus dem *Tetrachlor-o-kresol* durch Einwirkung von Salpetersäure und Essigsäure darstellen. Das beim *Tetrabrom-o-kresol* zur Umwandlung in das Spaltungsprodukt benutzte Verfahren führt hier nur

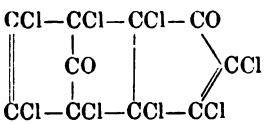
Digitized by Google

zur Bildung des *Salpetersäurechinitrols* (vgl. den experimentellen Teil).

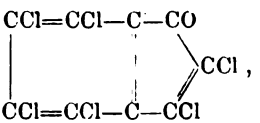
Eine Rückverwandlung des Spaltungsproduktes (X) in das Chinitrol oder eine Umwandlung in das Chinol ist nicht gelungen, es läßt sich aber durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid in *Trichlortoluchinon* (IX) überführen und so wieder mit der ersten Reihe verknüpfen.

Ein besonderes Interesse verdient, genau wie in der Bromreihe, das Verhalten des Spaltungsproduktes gegen konz. Schwefelsäure; wird es damit erwärmt, so geht es unter starker Gasentwicklung in eine Verbindung $C_{10}Cl_8O_2$ über, welche identisch ist mit einem schon vor längerer Zeit von Zincke[1]) aus dem *Pentachlorketo-R-penten* C_5Cl_6O (Schmelzp. 28°) erhaltenen Körper. Näher untersucht ist die Verbindung von Zincke und K. H. Meyer[2]), welche ihr die Formel XI gaben:

XI



XII



die aber noch nicht als streng bewiesen gelten kann.

Was die Verbindung $C_{10}Cl_8O_2$ auszeichnet, ist die Leichtigkeit, mit welcher sie in *Perchlorindon* (XII) übergeht; auch beim Erhitzen für sich tritt diese Umwandlung ein. Zincke und Meyer nehmen hier Abspaltung von Chlorkohlenoxyd an, entsprechend der Gleichung:

$$C_{10}Cl_8O_2 = C_9Cl_6O + COCl_2.$$

Eine sorgfältige Wiederholung dieser Versuche mit einer größeren Menge von Material hat nun gezeigt, daß hierbei nicht $COCl_2$ als solches abgespalten wird, sondern daß die Reaktion in zwei bzw. drei Phasen erfolgt und daß es möglich ist, die Zwischenprodukte festzuhalten.

Erhitzt man die Verbindung $C_{10}Cl_8O_2$ eben über den Schmelzpunkt, so verliert sie Kohlenoxyd und geht in

[1]) Diese Annalen **296**, 156 (1897).

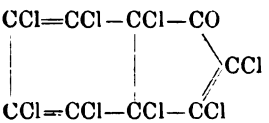
[2]) Diese Annalen **367**, 1 (1909).

Digitized by Google

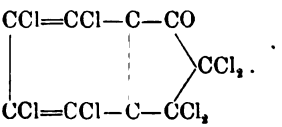
einen Körper C_9Cl_8O über, isomer mit dem von Zincke und Günther[1]) beschriebenen *Perchlorketohydrinden*. Wird dieses Spaltungsprodukt C_9Cl_8O weiter erhitzt, so tritt kurzes Aufsieden ein und die Verbindung lagert sich in das eben erwähnte *Hydrindenderivat* um, aus welchem durch Reduktion das *Perchlorindon* C_9Cl_6O leicht erhalten werden kann.

Mit der von Zincke und Meyer gegebenen Formel für die Verbindung $C_{10}Cl_8O_2$ (XI) lassen sich nun diese Übergänge gut erklären. Die Abspaltung von Kohlenoxyd aus dieser Verbindung wird unter Bindungswechsel erfolgen und dem Derivat C_9Cl_8O die Formel XIII zukommen. Ein eigentliches Benzolderivat liegt in ihm nicht vor, aber bei stärkerem Erhitzen kann es durch Wanderung der beiden Chloratome in die Seitenkette in ein solches übergehen; es entsteht das *Hydrindenderivat* (XIV), welches leicht Chlor abgibt und *Perchlorindon* (XII) liefert:

XIII



XIV



Was den Übergang des Spaltungsproduktes (X) in die Verbindung $C_{10}Cl_8O_2$ beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure angeht, so handelt es sich hier jedenfalls um eine verwickelte Reaktion, deren Verlauf nicht leicht zu deuten sein wird. Man kann diese Bildungsweise aber in einen gewissen Zusammenhang bringen mit dem, was früher über die Entstehung des Körpers $C_{10}Cl_8O_2$ beobachtet worden ist. Wie Zincke und Meyer hervorheben, dürfte es sich dabei um die Bildung eines Zwischenproduktes C_5Cl_4O handeln, von welchem 2 Mol. sich zu einem Mol. $C_{10}Cl_8O_2$ kondensieren. Ein solches Zwischenprodukt oder ein ihm nahestehendes läßt sich aber aus dem Spaltungsprodukt (X) ohne Schwierigkeit ableiten. Man wird eine hydrolytische Zersetzung annehmen müssen,

[1]) Diese Annalen **272**, 243 (1892).

Digitized by Google

die an zwei Stellen der Kette eintritt, wie es die folgenden Formeln ausdrücken:

$$CH_3—CH(NO_2)\underset{HO\,H}{CCl}=CCl—CCl=CCl—CO\underset{HO\,H}{ONO_2}$$

Verliert die fünfgliedrige Kette jetzt unter Ringschluß Wasser, so entsteht das von Zincke und Meyer angenommene Zwischenprodukt.

Der fünfgliedrige Ring könnte auch direkt in die Verbindung $C_{10}Cl_8O_2$ übergehen, dann würden für diese die Formeln

$$\begin{array}{l} CO—CCl=CCl—CCl=CCl \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad | \\ CCl=CCl—CCl=CCl—CO \end{array} \quad \text{oder} \quad \begin{array}{l} CO—CCl=CCl—CCl=CCl \\ | \\ CO—CCl=CCl—CCl=CCl \end{array}$$

in Frage kommen[1]), welche aber die Abspaltung von Kohlenoxyd und den Übergang in das *Hydrindenderivat* (XIV) weniger leicht verstehen lassen, wie die von Zincke und Meyer angenommene (XI). Als bewiesen darf diese Formel aber nicht angesehen werden, ebensowenig wie die für das Spaltungsprodukt (X) angenommene.

Die neben der fünfgliedrigen Kette auftretenden Produkte $CH_3—CH(NO_2)OH$ und NO_2OH bleiben jedenfalls nicht unverändert, sondern reagieren aufeinander unter Bildung gasförmiger Verbindungen. Soweit es ging, haben wir diese Produkte untersucht, sie enthalten neben viel Kohlendioxyd viel Kohlenoxyd, während nitrose Gase in der Schwefelsäure gelöst bleiben.

---

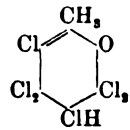
[1]) Zu diesen Formeln gelangt man in ungezwungener Weise, wenn man die allerdings nicht sehr wahrscheinliche Annahme macht, daß das *Ketochlorid* C_5Cl_6O eine offene Kette enthält und ihm die Formel $CCl_2=CCl—CCl_2—CCl=CO$ zukommt; es würde dann der Reihe der Ketene angehören (vgl. Zincke und Küster, Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 815 und 2215 [1890]). Eine derartige Verbindung könnte bei der Reduktion — Fortnahme von 2 At. Chlor — in —CCl=CCl—CCl=CCl—CO— übergehen und durch Vereinigung von zwei solchen Ketten die Verbindung $C_{10}Cl_8O_2$ entstehen.

Th. Zincke.

Digitized by Google

Experimenteller Teil.

1-Methyl-2-keto-hexachlor-tetrahydrobenzol,



Man löst 20 g 6-Chlor-o-toluidin in 140 ccm Eisessig, setzt 20 ccm konz. Salzsäure zu und leitet in die Mischung bis zur Sättigung Chlor ein. Die anfangs oft dunkle Lösung wird dabei heller, das Salz geht in Lösung und die Abscheidung von Salmiak beginnt. Die mit Chlor gesättigte Lösung bleibt verschlossen 10—12 Stunden stehen. Ist dann noch freies Chlor vorhanden, so ist die Bildung des Ketochlorids beendet. Andernfalls muß von neuem Chlor eingeleitet werden. Man läßt dann das überschüssige Chlor in einer flachen Schale rasch abziehen, gießt in 1 Liter Wasser und krystallisiert das Ausgeschiedene nach dem Abpressen und Trocknen aus Benzin um. Für die Weiterverarbeitung genügt es, das trockne Rohprodukt mit Benzin anzureiben und scharf abzusaugen. Die Ausbeute beträgt 90 Proz. der berechneten.

Das *Hexachlorketochlorid* krystallisiert aus Benzin in großen farblosen, gut ausgebildeten Prismen von monoklinem Habitus und ausgesprochenem Geruch nach Campher. Es schmilzt bei 107°, löst sich leicht in Äther, Benzol, Chloroform, ziemlich leicht in Alkohol und in Eisessig, schwerer in Benzin.

I. 0,1579 g gaben 0,4271 AgCl.
II. 0,1644 g „ 0,4436 AgCl.

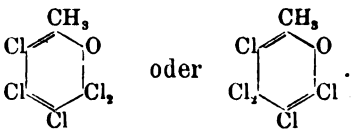
	Ber. für $C_7H_4Cl_6O$	Gef. I	Gef. II
Cl	67,16	66,88	66,72

Das *Ketochlorid* löst sich in Alkali langsam unter Gelbfärbung; charakteristische Verbindungen entstehen hierbei nicht. Alkoholisches Alkali und Anilin lösen mit tiefroter Farbe; Säuren fällen aus diesen Lösungen

Digitized by Google

amorphe rote Substanzen. Aus Jodkalium macht das Ketochlorid in essigsaurer Lösung Jod frei, Zinnchlorür reduziert zu einem Gemisch von *Tri-* und *Tetrachlor-o-kresol*; Natriumacetat entzieht 1 Mol. Salzsäure. Konz. Schwefelsäure greift das Ketochlorid kaum an, aus Salpetersäure (1,4 spez. Gew.) läßt es sich umkrystallisieren.

1-Methyl-2-keto-pentachlordihydrobenzol,



10 g Hexachlorketochlorid werden mit 50 ccm absolutem Alkohol zum Sieden erhitzt und dann 4,35 g krystallisiertes Natriumacetat zugefügt. Ohne weiter zu erwärmen, wird die Lösung so lange geschüttelt, bis reichliche Abscheidung von Kochsalz eingetreten ist, dann läßt man erkalten und versetzt mit ausreichend Wasser. Das Pentachlorderivat scheidet sich als hellgelbes Öl ab, welches nach längerem Stehen und Erneuern des Wassers fest wird. Man rührt mit wenig Methylalkohol an, preßt ab und krystallisiert aus Methylalkohol oder aus Ameisensäure um. Ausbeute 70—75 Proz. der berechneten.

Das *Pentachlorketochlorid* krystallisiert in schwachgelben, nach Campher riechenden Nadeln vom Schmelzpunkt 64°. In den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Methylalkohol und Ameisensäure ist es leicht löslich. Unter 15 mm Druck destilliert es unzersetzt bei 165° als gelbes Öl über, erstarrt aber erst nach längerer Zeit.

0,1831 g gaben 0,4697 AgCl.

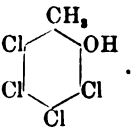
	Ber. für $C_7H_3Cl_5O$	Gef.
Cl	63,24	63,43

Zinnchlorür reduziert das *Pentachlorketochlorid* zu *Tetrachlor-o-kresol.* Umgekehrt kann es aus diesem durch Chlorieren in Eisessiglösung dargestellt werden. Gegen Alkali und gegen Anilin verhält es sich wie die Hexa-

Digitized by Google

chlorverbindung, aus Jodkalium macht es in essigsaurer Lösung Jod frei.

Tetrachlor-o-kresol,



Das Pentachlorketochlorid wird in 5 Tln. Eisessig heiß gelöst, Zinnchlorürlösung[1]) in geringem Überschuß zugesetzt und dann so lange erwärmt, bis eine Probe sich klar in Alkali löst. Man läßt erkalten, fällt mit Wasser aus, löst die Fällung in 2 prozentiger kalter Natronlauge, filtriert, wenn nötig, und setzt Salzsäure im Überschuß zu. Das Chlorkresol scheidet sich in feinen Nadeln aus, welche aus Benzin unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert werden. Ausbeute 80—90 Proz.

Das *Tetrachlor-o-kresol* bildet weiße Nadeln vom Schmelzp. 190°; in Äther, Alkohol, Benzol, Eisessig ist es leicht löslich, weniger leicht löst es sich in Benzin. Von kalter Sodalösung wird es langsam gelöst, rasch und leicht von verdünntem Alkali.

I. 0,1346 g gaben 0,3130 AgCl.
II. 0,1158 g „ 0,2712 AgCl.

	Ber. für $C_7H_4Cl_4O$	Gef. I	Gef. II
Cl	57,69	57,50	57,91

Mit Salpetersäure gibt das *Tetrachlor-o-kresol* unter verschiedenen Bedingungen *Salpetersäurechinitrol*, die Darstellung des Chinitrols selbst ist bis jetzt nicht gelungen, weder in Chloroform- noch in Ätherlösung, auch nicht bei Anwendung von Salpetrigsäureanhydrid. Chlor führt es in das oben beschriebene *Pentachlorketon* über.

Acetylverbindung. Mit Anhydrid und Schwefelsäure dargestellt und aus Eisessig umkrystallisiert. Weiße Nadeln vom Schmelzp. 136°.

[1]) Dargestellt durch Lösen von Zinn in konz. Salzsäure: 1 ccm = 0,25 Zinn.

Digitized by Google

0,1312 g gaben 0,2627 AgCl.

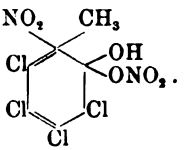
	Ber. für $C_9H_6Cl_4O_2$	Gef.
Cl	49,27	49,51

Methyläther. Mit Dimethylsulfat dargestellt und aus Methylalkohol umkrystallisiert. Lange, feine Nadeln vom Schmelzp. 114°.

0,1527 g gaben 0,3363 AgCl.

	Ber. für $C_8H_6Cl_4O$	Gef.
Cl	54,57	54,46

Salpetersäure-tetrachlor-o-methylchinitrol,



Diese Verbindung bildet sich sehr leicht, sie entsteht aus dem *Tetrachlor-o-kresol* auch unter Bedingungen, wo nach Analogie mit der Bromreihe die Bildung von *Chinitrol* erwartet werden durfte.

Zur Darstellung ist die folgende Methode die beste. Man trägt nach und nach 10 g Tetrachlor-o-kresol in 50 ccm Salpetersäure von 1,48 spez. Gew. ein. Die Lösung erfolgt anfangs langsam, später geht sie rascher vor sich; tritt beim Eintragen Erwärmung ein, so kühlt man von Zeit zu Zeit mit Wasser. Die gelb- oder braunrot gewordene Lösung scheidet beim Stehen in der Kälte bald weiße, dicke Nadeln ab und erstarrt schließlich zu einem Krystallbrei. Man setzt dann 25 g Eisessig hinzu, läßt noch einige Zeit stehen, saugt ab, wäscht mit wenig Eisessig aus und trocknet auf Ton. Die Ausbeute beträgt 80—88 Proz. der berechneten.

Auch in Eisessiglösung läßt sich das *Salpetersäure-chinitrol*, wenn auch mit geringer Ausbeute, darstellen. Man verfährt ähnlich wie bei der Umwandlung des *Tetrabrom-o-kresols* in das Sodaspaltungsprodukt.

10 g *Tetrachlor-o-kresol* werden in 50 ccm Eisessig gelöst, die Lösung mit Wasser gekühlt und 20 ccm

Digitized by Google

Salpetersäure (1,5 spez. Gew.) zugesetzt. Die Mischung bleibt 20—25 Minuten stehen, dann setzt man 20 ccm Wasser zu, wodurch keine Trübung erfolgen darf. Nach 2—3 Stunden beginnt Abscheidung schöner farbloser Krystalle, welche beim Liegen an der Luft verwittern; man läßt 12 Stunden stehen, saugt ab, wäscht mit wenig Eisessig und trocknet auf Ton.

Die Lösung enthält noch andere Produkte, deren Natur aber nicht aufgeklärt worden ist.

An Stelle von Salpetersäure kann auch *Stickstofftrioxyd* oder *Dioxyd* angewendet werden, doch kommt diese Bildungsweise für die Darstellung nicht in Betracht. Man löst das *Tetrachlor-o-kresol* in Äther und leitet die nitrosen Gase bis zur Sättigung ein, läßt den Äther verdunsten, reibt den Rückstand mit Eisessig an und saugt auf Ton ab. (Vgl. auch bei Chinol.)

Das *Salpetersäure-Chinitrol* bildet, mit Salpetersäure dargestellt, dicke, farblose Nadeln, welche bei 88° unter Zersetzung schmelzen. In Äther, Benzol und Chloroform ist es leicht löslich, weniger in Benzin und in Eisessig. In kleinen Mengen kann es durch Lösen in warmem Benzol und Zusatz von Benzin umkrystallisiert werden, man erhält farblose Prismen oder Tafeln. Leichter gelingt die Krystallisation durch Lösen in Äther, Zusatz von Eisessig und Abdunstenlassen des Äthers. Die Verbindung scheidet sich dann in großen, wasserhellen, anscheinend monoklinen Prismen ab, welche beim Liegen an der Luft verwittern. Nach dem Trocknen im Vakuum schmelzen sie bei 93—94° unter Zersetzung, doch treten schon vorher rotbraune Dämpfe auf.

I. 0,1348 g gaben 0,2200 AgCl.
II. 0,1301 g „ 0,2123 AgCl.
III. 0,1152 g „ 0,1858 AgCl.
IV. 0,1916 g „ 13,9 ccm Stickgas bei 18° u. 738 mm Druck.

	Ber. für $C_7H_4Cl_4O_6N_2$	Gef. I	II	III	IV
Cl	40,07	40,35	40,35	39,77	—
N	7,92	—	—	—	8,28

Digitized by Google

I und IV mit Salpetersäure dargestellt, II in Eisessiglösung, III mit Stickstofftrioxyd. Vor der Analyse wurde im Vakuum getrocknet.

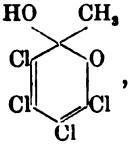
Die Verbindung ist leidlich beständig und kann längere Zeit ohne wesentliche Zersetzung aufbewahrt werden; sie nimmt aber leicht einen unangenehmen stechenden Geruch an, der jedenfalls von Zersetzungsprodukten herrührt. Auch die frisch dargestellte Verbindung besitzt bisweilen diesen Geruch; durch Anrühren der Substanz mit wenig Eisessig und Absaugen auf Ton kann er beseitigt werden.

Beim Erwärmen für sich oder in Lösungsmitteln zersetzt sich das *Salpetersäurechinitrol* rasch.

Beim Schmelzen auf dem Wasserbade entweichen rote Stickoxyde, die hellrote harzige Schmelze enthält *Trichlortoluchinon* (Formel IX, Schmelzp. 235°). Auch beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf 100—120° bildet sich diese Verbindung, ebenso beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und etwas konz. Schwefelsäure. Durch Erhitzen mit Benzin, Benzol, Eisessig und Ameisensäure läßt es sich dagegen in *Chinol* (VIII) überführen.

Eine direkte Rückverwandlung des *Salpetersäurechinitrols* in *Tetrachlor-o-kresol* durch Reduktion ist nicht gelungen. Übergießt man es mit Eisessig und setzt Zinnchlorür zu, so geht es unter Erwärmen mit gelbroter Farbe in Lösung; beim Verdünnen mit Wasser bleibt die Flüssigkeit klar oder scheidet einige rotbraune Flocken aus. Kocht man aber vor dem Zusatz von Zinnchlorür mit Eisessig, so scheidet sich bei der nachherigen Reduktion auf Zusatz von Wasser *Tetrachlor-o-kresol* aus; als Zwischenprodukt entsteht *Chinol.*

Tetrachlor-o-methylchinol,



Digitized by Google

aus dem Salpetersäurechinitrol durch Erhitzen mit Ameisensäure oder Benzin dargestellt. Auf 1 Tl. Salpetersäurechinitrol wendet man 6 Tle. Ameisensäure (1,2 spez. Gew.) an und erhitzt vorsichtig, bis die anfangs stürmische Gasentwicklung nachläßt. Rote nitrose Gase machen sich nur wenig bemerkbar, das Gas besteht der Hauptsache nach aus Kohlendioxyd, entstanden durch Einwirkung der abgespaltenen Salpetersäure und salpetrigen Säure auf die Ameisensäure, das gleichzeitig sich bildende Stickoxyd kommt kaum zur Wahrnehmung. Beim Erkalten scheidet sich ein großer Teil des entstandenen Chinols in schönen Nadeln aus. Der Rest wird durch Abdunsten gewonnen und dann aus Benzin umkrystallisiert. Ausbeute bis 90 Proz. der berechneten.

Weniger glatt verläuft die Zersetzung mit Benzin, es bilden sich immer rote harzige Nebenprodukte. Man kocht mit 6—7 Tln. Benzin, bis die Entwicklung der roten Stickoxyde nachläßt; ein Teil Chinol scheidet sich aus, der Rest wird durch Abdampfen gewonnen und das Ganze dann aus Benzin unter Zuhilfenahme von Tierkohle umkrystallisiert. Ausbeute bis 60 Proz. der berechneten.

Das *Chinol* krystallisiert in glänzenden, schwachgelben Prismen, welche ohne Zersetzung bei 114—115° schmelzen. In Äther und in Benzol ist es leicht löslich, schwerer in Benzin, Eisessig und Alkohol.

0,1265 g gaben 0,2769 AgCl.

	Ber. für $C_7H_4Cl_4O_2$	Gef.
Cl	54,03	54,12

In Alkali löst sich reines Chinol mit gelber Farbe, geringe Verunreinigungen bewirken tiefbraune Färbungen; beim Stehen der alkalischen Lösung tritt langsame Zersetzung ein. Zinnchlorür reduziert das *Chinol* glatt zu *Tetrachlor-o-kresol*, beim Erhitzen mit Eisessig und etwas Schwefelsäure tritt unter Abspaltung von Salzsäure Umwandlung zu *Trichlor-p-toluchinon* ein. Beim Erhitzen des *Chinols* für sich allein bis zur Zersetzung

Digitized by Google

und Abspaltung von Salzsäure entsteht dagegen das *p-Toluchinonderivat* nicht (vgl. im übrigen die Einleitung).

Acetylverbindung. Durch Erhitzen mit Acetylchlorid im Einschlußrohr dargestellt und aus Benzin umkrystallisiert. Kleine, gelbliche, bei 86° schmelzende Tafeln.

0,1312 g gaben 0,2479 AgCl.

	Ber. für $C_9H_6Cl_4O_3$	Gef.
Cl	46,67	46,72

Anilid, $C_7H_4Cl_3(NHC_6H_5)O_2$. In Eisessiglösung in der Kälte dargestellt und aus Benzol umkrystallisiert. Glänzende, gelbe Blättchen vom Schmelzp. 172°.

0,1111 g gaben 0,1498 AgCl.

	Ber. für $C_{13}H_{10}Cl_3NO_2$	Gef.
Cl	33,40	33,34

Einwirkung von salpetriger Säure. Rückverwandlung in Salpetersäurechinitrol. Man löst das Chinol in Äther und leitet bis zur Sättigung salpetrige Säure ein, welche aus Arsentrioxyd und Salpetersäure entwickelt wird. Beim Abdunsten hinterläßt der Äther ein gelbes Öl, das beim Anreiben mit Eisessig meist Krystalle des Salpetersäurechinitrols abscheidet (vgl. auch die Einleitung).

Spaltungsprodukt des Salpetersäurechinitrols,

$CH_3—CH(NO_2)—CCl=CCl—CCl=CCl—COO—NO_2$?

10 g Salpetersäurechinitrol werden mit 100 ccm Wasser möglichst fein verrieben, 100 ccm 2n-Sodalösung zugesetzt und so lange gerührt, bis sich fast alles Chinitrol gelöst hat, was nach kurzer Zeit der Fall ist. Die bräunliche Lösung wird dann durch ein Faltenfilter in überschüssige verdünnte Salzsäure filtriert, das in Nadeln ausgeschiedene Spaltungsprodukt nach einigem Stehen abgesaugt, getrocknet und aus Benzol umkrystallisiert. Die Ausbeute an Rohprodukt beträgt etwa 60 Proz. der berechneten, beim Umkrystallisieren geht aber viel verloren.[1])

[1]) Das Rohprodukt enthält fast immer etwas unverändertes Salpetersäurederivat, welches an sich in Soda löslich sein wird, da die Gruppe $CH_3—CH—NO_2$ auch in Form von $CH_3—C=N.OH$

Digitized by Google

Das Produkt bildet dicke, farblose, glänzende Nadeln, welche bei 142° unter Zersetzung und Abgabe von Stickoxyden schmelzen. In Äther, Alkohol, Eisessig und warmem Benzol ist es leicht löslich, weniger leicht löst es sich in Benzin.

I. 0,1188 g gaben 0,1923 AgCl.
II. 0,1796 g „ 0,2917 „ .
III. 0,1984 g „ 13,5 ccm Stickgas bei 18° u. 737 mm Druck.

	Ber. für $C_7H_4Cl_4O_6N_2$	Gef. I	II	III
Cl	40,07	40,02	40,16	—
N	7,92	—	—	7,57

Die Verbindung ist bedeutend beständiger als das Salpetersäurechinitrol, sie läßt sich ohne Veränderung aufbewahren. Beim Kochen mit Benzol oder niedrig siedendem Benzin tritt kaum Zersetzung ein, erst bei Anwendung höher siedender Lösungsmittel, wie Toluol oder Xylol, macht sich Entwicklung von Stickoxyden bemerkbar. Alkali löst zunächst ohne Zersetzung, bald tritt aber, ähnlich wie bei dem Bromderivat, unter Bildung stark riechender Produkte eine weitgehende Reaktion ein. Anilin bewirkt die Bildung roter Anilide.

Eine Überführung des Spaltungsproduktes in *Tetrachlor-o-kresol* ist bis jetzt in keiner Weise gelungen. Die nahen Beziehungen zur Kresolreihe ergeben sich aber daraus, daß es beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid *Trichlortoluchinon* gibt[1]), als Zwischenprodukt entsteht vielleicht das *Chinol* (vgl. die Einleitung). In sehr eigenartiger Weise verläuft die Einwirkung von konz. Schwefelsäure in der Wärme, neben gasförmigen Produkten entsteht eine Verbindung $C_{10}Cl_8O_2$.

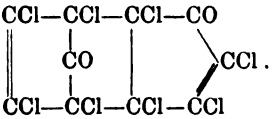
---

reagieren kann. Beim Umkrystallisieren aus heißem Benzol treten deshalb auch meistens rote Stickoxyde auf. Zweckmäßig prüft man das Rohprodukt auf sein Verhalten beim Kochen mit Benzol und reinigt es durch Umlösen in Soda, falls sich große Mengen von roten Stickoxyden bemerkbar machen sollten.

[1]) Ein gleiches Verhalten zeigt das Bromderivat; beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid entsteht *Tribromtoluchinon*.

Digitized by Google

Verbindung $C_{10}Cl_8O_2$,



Man verreibt 5 g des oben beschriebenen Spaltungsproduktes in einem weiten großen Reagensrohr innig mit 25 ccm konz. Schwefelsäure und taucht das Glas in ein auf 105° erhitztes Glycerinbad. Nach einiger Zeit tritt starkes Aufschäumen ein, man erhält dann unter gutem Umrühren noch 4—5 Minuten bei dieser Temperatur, läßt etwas abkühlen und gießt in viel kaltes Wasser. Das entstandene Produkt scheidet sich krystallinisch aus, es wird abgesaugt, gewaschen und getrocknet. Die Ausbeute beträgt bis 70 Proz. der berechneten.

Die gasförmigen Zersetzungsprodukte enthalten neben kleinen Mengen von Salzsäure und Kohlendioxyd viel Kohlenoxyd, während in der Schwefelsäure größere Mengen von nitrosen Gasen gelöst bleiben.

Zur Reinigung krystallisiert man das Rohprodukt zunächst aus heißem Benzol-Benzin um, dann aus Benzin allein, begegnet aber beim Umkrystallisieren häufig Schwierigkeiten. Die Verbindung ist in Benzol keineswegs leicht löslich, kleine Mengen lassen sich daraus gut umkrystallisieren, man erhält kleine farblose Nadeln von dem unten angegebenen Schmelzpunkt. Beim Auflösen größerer Mengen oder bei längerem Kochen mit Benzol ändern sich diese Lösungsverhältnisse; es scheidet sich beim Erkalten wenig oder nichts aus, auch nicht auf Zusatz von Benzin. Man muß dann abdunsten lassen und kann den Rückstand jetzt in der Regel aus heißem Benzin umkrystallisieren, andernfalls löst man in Äther, setzt Benzin zu und läßt abdunsten.

Wahrscheinlich enthält das Rohprodukt chemisch gebundenes Wasser, das nur langsam beim Kochen mit Benzol entweicht; einige Analysen stimmen für diese Annahme, auch kann man die Abscheidung von Wasser beim Umkrystallisieren beobachten.

Digitized by Google

In dieser Weise gereinigt, bildet die Verbindung $C_{10}Cl_8O_2$ farblose, dicke, harte Nadeln, welche je nach der Art des Erhitzens bei 164—170° schmelzen.

0,1202 g gaben 0,3130 AgCl.

	Ber. für $C_{10}Cl_8O_2$	Gef.
Cl	65,11	64,38

Die Analyse deutet auf eine kleine Verunreinigung hin, und darauf beruht es wohl, daß wir nie so große Krystalle haben erhalten können, wie sie Zincke und Meyer in Händen hatten.

An der Identität unserer Verbindung $C_{10}Cl_8O_2$ mit dem Reduktionsprodukt des Ketochlorids C_5Cl_6O kann aber kein Zweifel aufkommen. Wir haben beide Verbindungen auf das sorgfältigste verglichen, unser Produkt auch auf verschiedene Weise — durch Stehenlassen mit wäßrigem Aceton, durch Erwärmen mit Eisessig und Natriumacetat usw. — in *Perchlorindon* übergeführt. Durch Einwirkung von Anilin wurde es ferner direkt in *Anilido-perchlorindon* umgewandelt und dieses weiter in die *Oxyverbindung*.

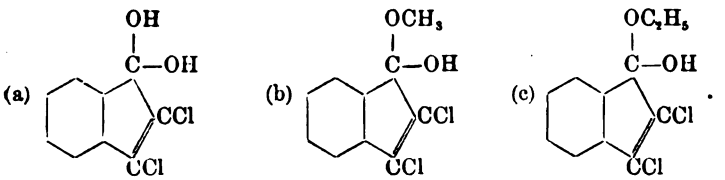
Wird die Verbindung $C_{10}Cl_8O_2$ mit Methyl- oder Äthylalkohol behandelt, so entstehen Additionsprodukte des *Perchlorindons*, welche beim Erwärmen Alkohol verlieren und in *Perchlorindon* übergehen.

Auch durch Erhitzen kann die Verbindung $C_{10}Cl_8O_2$ in *Perchlorindon* übergeführt werden, als Zwischenprodukte entstehen nacheinander zwei Verbindungen C_9Cl_8O (vgl. die Einleitung und unten).

Alkoholverbindungen des Perchlorindons.

Bei der Einwirkung von *Methyl-* und *Äthylalkohol* auf die Verbindung $C_{10}Cl_8O_2$ bilden sich Additionsprodukte des *Perchlorindons* mit je einem Mol. Alkohol. Wir fassen sie als Äther eines für sich jedenfalls nicht beständigen *Dioxyperchlorindens* (a) auf und geben ihnen die Formeln b und c.

Digitized by Google



Beide Verbindungen spalten bei vorsichtigem Erhitzen für sich oder mit Schwefelsäure Alkohol ab und gehen in *Perchlorindon* über.

Methyläther (Formel a). Man kocht 5 g der Verbindung $C_{10}Cl_8O_2$ mit 35 ccm Methylalkohol 15 Minuten am Rückflußkühler, läßt erkalten und krystallisiert den ausgeschiedenen Äther aus Methylalkohol oder Eisessig um. Schöne, schwach gelbstichige rhombische Täfelchen vom Schmelzp. 138°, leicht löslich in heißem Methylalkohol und heißem Eisessig, viel weniger löslich in der Kälte.

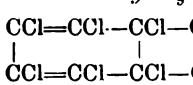
0,1930 g gaben 0,4503 AgCl.

	Ber. für $C_{10}H_4Cl_6O_2$	Gef.
Cl	57,68	57,69

Mit Anilin in methylalkoholischer Lösung erwärmt, gibt der Äther ein schön orangerotes Anilid vom Schmelzpunkt 145°.

Äthyläther. Fast weiße, glänzende, schiefwinkelige Täfelchen vom Schmelzp. 99°. Leicht löslich in Eisessig, Benzin und Alkohol. Bildet sich schon in der Kälte und scheidet sich bei mehrtägigem Stehen einer alkoholischen Lösung der Verbindung $C_{10}Cl_8O_2$ ab.

Verbindung C_9Cl_8O.



Man erhitzt das Diketon $C_{10}Cl_8O_2$ in Mengen von einem Gramm schnell über freier Flamme bis eben über seinen Schmelzpunkt, wobei lebhafte Entwicklung von Kohlenoxyd eintritt. Das Erhitzen wird vorsichtig fortgesetzt, bis die Gasentwicklung aufhört, dann erkalten gelassen und das Produkt aus Eisessig oder Benzin umkrystallisiert.

Digitized by Google

Die Verbindung bildet weiße, dicke, harte Nadeln vom Schmelzp. 123—124°; in Benzol ist sie leicht löslich, weniger leicht in Benzin und in Eisessig. Beim Kochen mit Alkohol tritt unter Gelbfärbung Zersetzung ein.

I. 0,1445 g gaben 0,1428 CO_2 und 0,0024 H_2O.
II. 0,1469 g „ 0,4154 AgCl.

	Ber. für C_9Cl_8O	Gef. I	Gef. II
C	26,50	26,76	—
H	0,00	0,18	—
Cl	69,53	—	69,92

Beim Erhitzen mit Eisessig und Natriumacetatlösung geht die Verbindung in *Perchlorindon* über, leicht erfolgt diese Umwandlung auch durch Zinnchlorür.

Verhalten beim Erhitzen, Übergang in *Perchlorhydrindon* (*Formel XIV*). Man erhitzt die Verbindung vorsichtig in kleinen Mengen über freier Flamme, bis Reaktion — ein Aufsieden oder Aufkochen — eintritt, läßt erkalten und krystallisiert aus Benzin um.

Die so erhaltene Verbindung ist identisch mit dem von Zincke und Günther dargestellten *Perchlorhydrindon*, sie krystallisiert wie dieses in harten, aus kleinen Krystallen bestehenden Krusten vom Schmelzp. 113 bis 114° (Zincke und Günther[1]) 112—113°), Zinnchlorür reduziert sofort zum Perchlorindon und Alkali führt in die schon von Zincke und Günther beschriebene *Perchlor-o-vinylbenzoesäure* über.

[1]) a. a. O.

Digitized by Google

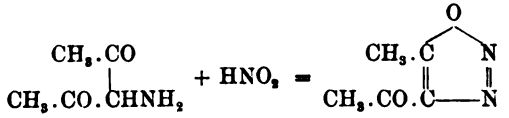
Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Jena.

I. Über Diazoanhydride (1,2,3-Oxydiazole oder Diazoxyde) und Diazoketone;

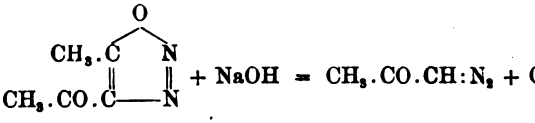
von *Ludwig Wolff*.

(Eingelaufen am 17. August 1912.)

Im Anschluß an frühere Versuche[1]) über Diazoanhydride und Diazoketone wurde das flüchtig erwähnte Acetylacetondiazoanhydrid aus Aminoacetylaceton und salpetriger Säure in reinem Zustand dargestellt,



und mittelst Natronlauge in Diazoaceton übergeführt:



Beide Verbindungen schließen sich in ihrem Verhalten den früher beschriebenen eng an.

Das Diazoaceton wird durch Cyankalium in das Azocyanid,

$$CH_3.CO.CH{:}N_2 + HCN = CH_3.CO.CHN{=}N.CN,$$

durch Jod in unsymmetrisches Dijodaceton übergeführt, das bei Belichtung nach einer merkwürdigen Reaktion sich in Jod und Methylglyoxal zersetzt:

$$CH_3.CO.CHJ_2 + O = CH_3.CO.COH + 2J.$$

Leider hat es bisher an dem nötigen Ausgangsmaterial gefehlt[2]), um die bei dem Diazoacetophenon so

[1]) Diese Annalen **312**, 119 (1900); **325**, 129 (1902); **333**, 1 (1904); Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 3612 (1903).

[2]) Bei einem Destillationsversuch ging ein großer Teil des Diazoacetons infolge Explosion zugrunde.

Digitized by Google

leicht erfolgende Reduktion[1]) auch beim Diazoaceton vornehmen zu können.

Die Umsetzung des *Diazoacetophenons* mit Schwefelwasserstoff, welche im Anschluß an diesbezügliche Versuche mit Diazoanhydriden[2]) vor längerer Zeit studiert wurde, führt zu einer farblosen Dihydroverbindung[3]),

$$C_6H_5.CO.CH:N_2 + SH_2 = C_6H_5.CO.CH:N_2H_2 + S,$$

die mit verdünnten Säuren Hydrazin abspaltet, Fehlingsche und Silberlösung reduziert und durch Permanganat in der Kälte *quantitativ zu Diazoacetophenon oxydiert* wird.

Man kann im Zweifel sein, ob hier Glyoxalhydrazon oder eine Hydraziverbindung vorliegt:

$$C_6H_5.CO.CH{=}N.NH_2 \quad \text{oder} \quad C_6H_5.CO.CH\begin{cases}NH\\|\\NH\end{cases}.$$

Zugunsten der Hydrazonformel spricht, daß die Verbindung schon beim Schütteln mit Aldehyden in der Kälte in Azine übergeht und mit warmer Natronlauge in Acetophenon und Stickstoff zerfällt (s. S. 89),

$$C_6H_5.CO.CH:N{-}NH_2 = C_6H_5.CO.CH_3 + 2N.$$

Daß sie kaum basische Eigenschaften besitzt, ihr Acetylderivat sogar eine Säure[4]) ist, kann, wie auch die so überraschend leicht erfolgende Oxydation[5]), durch die Anwesenheit der Benzoylgruppe in dem Hydrazon bedingt sein. Die Anlagerung des Wasserstoffs würde dann, gleichgültig wie man die Diazogruppe formuliert, folgendermaßen vor sich gehen:

$$C_6H_5.CO.CH:N_2 + 2H = C_6H_5.CO.CH_2.N{=}NH = C_6H_5.CO.CH:N{-}NH_2.$$

---

[1]) **Lindenhayn**, Beiträge zur Kenntnis der Diazoverbindungen; Dissertation, Jena 1903.

[2]) Diese Annalen **325**, 169 (1902); **333**, 1 (1904).

[3]) Über Reduktionen von Diazoverbindungen s. **Curtius** und **Jay**, Ber. d. d. chem. Ges. **27**, 775 (1894). **Darapsky**, ebenda **45**, 1654 (1912). **Dimroth**, diese Annalen **373**, 361 (1910). **Piloty** und **Neresheimer**, ebenda **373**, 361 (1910).

[4]) Das Acetylcampherhydrazon löst sich in 20 prozentiger Salzsäure und auch in alkoholischer Natronlauge leicht auf und wird auf Zusatz von Wasser wieder ausgefällt.

[5]) Vgl. **Staudinger**, Ber. d. d. chem. Ges. **44**, 2199 (1911).

Digitized by Google

Ich halte die Verbindung für ein Hydrazon, aber ein exakter Beweis für die eine oder andere Auffassung läßt sich nicht geben, zumal man bei allen erwähnten Reaktionen mit der Möglichkeit von Verschiebungen rechnen muß:

$$R.CH{=}N{-}NH_2 \rightleftarrows R.CH_2.N{=}NH \rightleftarrows R.CH\begin{cases}NH\\ |\\ NH\end{cases}.$$

Umlagerungen bei Diazoketonen und Diazoanhydriden.

Phenylglyoxalhydrazon wird, wie ich soeben erwähnte, durch Kaliumpermanganat leicht zu Diazoacetophenon oxydiert; es reduziert sofort **ammoniakalische** Silberlösung, liefert dabei aber nicht, wie erwartet wurde, Diazoacetophenon, sondern das Amid der Phenylessigsäure. Meine Vermutung, daß das zuerst durch Oxydation entstehende Diazoacetophenon mit ammoniakalischer Silberlösung in Phenylessigsäureamid übergehe, konnte durch einen Versuch mit Diazoacetophenon bestätigt werden, und die eingehendere Untersuchung ergab, daß das **Silberoxyd** *katalytisch* die anormale Umsetzung (Umlagerung) veranlaßt.

Das Ergebnis dieser mit Diazoacetophenon und Diazoaceton ausgeführten Versuche ist folgendes:

a) Die Diazoketone werden durch kochendes *Wasser* normalerweise in die Alkohole übergeführt:

$$R.CO.CH{:}N_2 + H_2O = R.CO.CH_2OH + 2N.$$

Bei Gegenwart von *Silberoxyd*, gelöst in wäßriger Natriumthiosulfatlösung, erfolgt die Abspaltung des Stickstoffs langsam schon bei Zimmertemperatur, sehr rasch bei 50° unter Bildung der entsprechenden Fettsäure:

$$R.CO.CH{:}N_2 + H_2O = R.CH_2.COOH + 2N.$$

b) Gegen *Ammoniak* sind die Diazoketone recht beständig. Ein Zusatz von selbst *wenig* Silberoxyd oder Silbernitrat zur kalten ammoniakalischen Lösung ver-

Digitized by Google

anlaßt sofort die Entwicklung von Stickstoff, und nach Verlauf einiger Stunden krystallisiert das Amid aus:

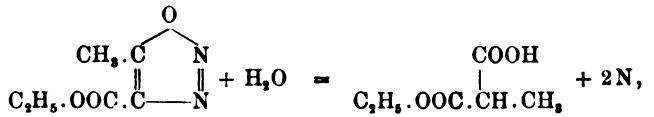
$$R.CO.CH:N_2 + NH_3 = R.CH_2.CONH_2 + 2N.$$

Die Menge des Silberoxyds kann sehr klein sein, und es findet, falls reine Substanz zur Verwendung kommt, eine Reduktion zu metallischem Silber nicht statt.

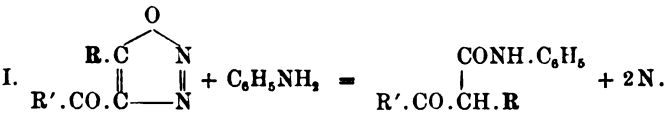
c) In derselben Weise wie Wasser oder Ammoniak bei Gegenwart von Silberoxyd wirkt auch *Anilin für sich allein bei höherer Temperatur* ein; es entstehen die Säureanilide.

$$R.CO.CH:N_2 + C_6H_5NH_2 = R.CH_2.CONH.C_6H_5 + 2N.$$

Völlig analoge Umlagerungen habe ich früher bei den *Diazoanhydriden* beobachtet, wenn sie mit Wasser gekocht oder für sich erhitzt wurden. So liefert das Acetessigesterdiazoanhydrid beim Kochen mit Wasser sauren Isobernsteinsäureester[1]):

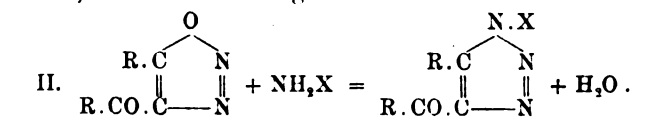


und es erübrigte nur, um den Parallelismus dieser Umlagerungsreaktionen bei Diazoketonen und Diazoanhydriden zu zeigen, die Diazoanhydride mittelst Anilin in die Säureanilide überzuführen, was auch gelang:

I. 

Wie Anilin werden sich wahrscheinlich auch andere primäre und sekundäre Basen verhalten.

Diese Beobachtung hat mich zur Frage geführt, warum Anilin ganz anders auf Diazoanhydride wirkt als Phenylhydrazin, Ammoniak, Hydroxylamin und Semicarbazid, die sich in folgender Weise damit umsetzen:

II. 

[1]) Diese Annalen **325**, 144 (1902).

Digitized by Google

Dabei ergab sich, daß man es ganz in der Hand hat, die Einwirkung im Sinne der Gleichung I oder II verlaufen zu lassen:

Freies Anilin führt nach Gleichung I zu *Säureaniliden* (Umlagerung), während Anilin und andere primäre Amine bei *Gegenwart von Essigsäure* im Sinne der Gleichung II hauptsächlich *1,2,3-Triazole* geben.

Es bestand für mich von Anfang an kein Zweifel, daß die Ursache der geschilderten, immer unter Abspaltung des Stickstoffpaares verlaufenden Umlagerung die gleiche sei; alle Reaktionen ließen sich gut erklären, wenn intermediär ein Stoff entsteht, der die Umlagerung plausibel erscheinen läßt und dann durch die Anlagerung von Wasser, Ammoniak oder Aminen in die einander sehr nahe stehenden Endprodukte übergeht. Nach Entdeckung der Ketene durch Staudinger habe ich der Meinung Ausdruck gegeben[1]), daß die Lostrennung des Stickstoffs zu einem Körper mit freien Kohlenstoffvalenzen führt, der zur Herstellung des „Gleichgewichts" die Umlagerung in das Keten erleidet:

$$R.CO{-}CH{:}N_2 = R.CO.CH\begin{matrix}\nearrow\\\searrow\end{matrix} + 2N,$$

$$R.CO.CH\begin{matrix}\nearrow\\\searrow\end{matrix} = CO{=}CH.R.$$

Der Übergang der Ketene durch Wasser oder Amine in die Säure oder deren Amide ist nach Staudingers Versuchen ohne weiteres verständlich.

Denselben Gedanken hat später, aber unabhängig von mir, auch G. Schroeter[2]) ausgesprochen und, was wichtiger ist, hierfür in einer trefflichen Arbeit die experimentelle Grundlage geschaffen; ferner bezog er, wie zuvor Stieglitz[3]), eine Reihe allbekannter Umlagerungsreaktionen auf diesen Typus.

[1]) Greulich, Beiträge zur Kenntnis der Diazoanhydride und Diazoverbindungen, S. 12. Dissertation, Jena 1905. Krüche, Beiträge zur Kenntnis der 1,2,3-Triazole, S. 12. Dissertation, Jena 1908.

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. 42, 2336 (1909).

[3]) Am. chem. Journ. 18, 751 (1896).

Digitized by Google

Die älteste, meines Erachtens diesem Kapitel der Umlagerungen zugehörige Reaktion ist von Linnemann und Siersch[1]) beobachtet worden; diese Versuche wurden von V. Meyer[2]) berichtigt und ergänzt, ferner hat Freund[3]) wertvolle Beiträge geliefert.

Es handelt sich hier um die altbekannte Tatsache, daß bei der Umsetzung primärer Amine mit salpetriger Säure nicht immer das Hydroxyl an Stelle der Amingruppe tritt. So entsteht aus n-Butylamin neben primärem Butylalkohol der *sekundäre* Butylalkohol und *Butylen*; also

$$CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.NH_2 \longrightarrow CH_3.CH_2.CHOH{-}CH_3,$$

desgleichen

$$\begin{matrix} R \\ R \end{matrix}\!\!>\!CH.CH_2NH_2 \longrightarrow \begin{matrix} R \\ R \end{matrix}\!\!>\!C(OH){-}CH_3$$

und

$$\begin{matrix} R \\ R \\ R \end{matrix}\!\!>\!C{-}CH_2NH_2 \longrightarrow \begin{matrix} R \\ R \end{matrix}\!\!>\!C(OH){-}CH_2R.$$

Wichtig ist, daß in allen Fällen *ungesättigte Kohlenwasserstoffe* auftreten, die, wie schon V. Meyer ganz richtig annimmt, als Zwischenglieder Wasser addieren unter Bildung der sekundären oder tertiären Alkohole (salpetrige Säure[4]) wirkt als Katalysator).

Es wird nun kaum einem Zweifel unterliegen, daß aus den primären Basen mit salpetriger Säure zunächst unbeständige[5]) Diazoverbindungen entstehen; diese spalten Stickstoff ab, worauf die Umlagerung in die Olefine erfolgt:

$$R.CH_2.CH{:}N_2 = R.CH_2.CH \begin{matrix} \nearrow \\ \searrow \end{matrix}$$

$$R.CH_2.CH \begin{matrix} \nearrow \\ \searrow \end{matrix} = R.CH{=}CH_2$$

$$R.CH{=}CH_2 + H_2O = R.CH(OH){-}CH_3.$$

---

[1]) Diese Annalen **144**, 129 (1867); **162**, 3 (1872); Ber. d. d. chem. Ges. **10**, 1111 (1877).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **9**, 535 (1876); **10**, 130 (1877).

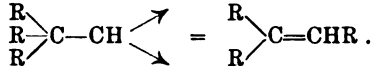
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **24**, 2150 (1891); **26**, 2490 (1893).

[4]) Butleroff, diese Annalen **180**, 245 (1875).

[5]) Curtius, Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 1264 (1903).

Digitized by Google

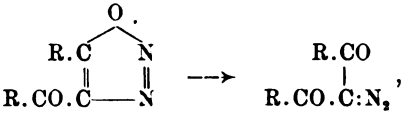
Während es sich hier um Verschiebung eines Wasserstoffatoms handelt, tritt wirkliche Umlagerung ein, wenn der Wasserstoff nicht zur Verfügung steht:



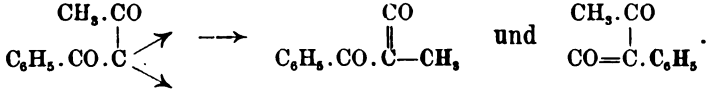
Übrigens kann auch Umlagerung, d. h. Zerreißen der Kohlenstoffkette erfolgen, wenn ein Wasserstoffatom vorhanden ist, das sich verschieben könnte; so bei cyclischen Verbindungen, deren Ringsystem dann erweitert oder auch verengert wird. Ich werde hierauf zurückkommen.

Meine eben gegebene Auffassung über die Umlagerungen bezog sich zunächst auf die Diazoketone.

Bezüglich der *Diazoanhydride* habe ich anfänglich, um den Parallelismus bei den Umsetzungen zum Ausdruck zu bringen, ihre primär erfolgende Umwandlung in Diazoketone angenommen[1]):



weil so am einfachsten der Tatsache Rechnung getragen wird, daß das Benzoylacetondiazoanhydrid mit Anilin zwei isomere Anilide entstehen läßt, je nachdem das Methyl oder das Phenyl den Platz wechselt:

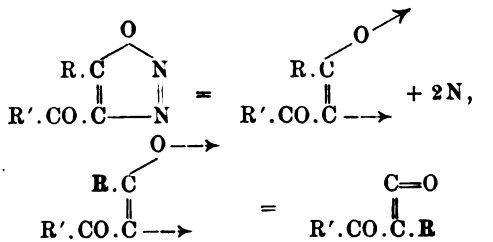


Diese Auffassung mag zutreffend sein; es kann aber die Abspaltung des Stickstoffs auch direkt erfolgen, wobei freie Valenzen an zwei verschiedenen Atomen auftreten würden:

---

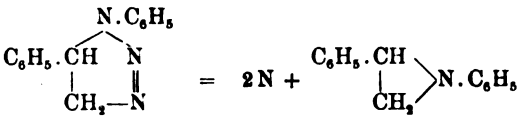
[1]) Greulich, a. a. O. S. 11.

Digitized by Google



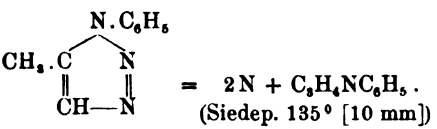
und hierfür liegen einige Anhaltspunkte vor, die sich aus einer von Hrn. O. Rasch von diesem Gesichtspunkte unternommene Arbeit ergeben.

Den Diazoanhydriden ähnlich verhalten sich nämlich — bezüglich der Abspaltung des Stickstoffs — die *1-Phenyl*dihydro*triazole*, wie bisher in zwei Fällen festgestellt werden konnte; das Diphenyldihydrotriazol zerfällt bei 130° nach der Gleichung:



(Schmelzp. 23°; Siedep. 169° [10 mm])

und die *1,2,3-Triazole* machen keine Ausnahme; das Methylphenyltriazol zersetzt sich bei hoher Temperatur in folgender Weise:



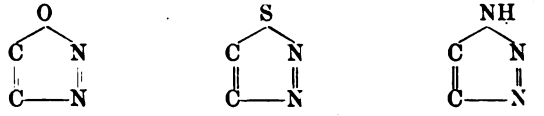
(Siedep. 135° [10 mm])

Bei den *Pyrazolinen* galt es bisher als auffallende Tatsache, daß die nach Buchners Verfahren erhältlichen Carbonsäureester beim Erhitzen den gesamten Stickstoff abspalten, während bei den Pyrazolinbasen diese Reaktion nicht beobachtet worden ist. Nach Versuchen, welche im hiesigen Institut im Gange sind, nehmen aber die am Stickstoff *nicht* substituierten Pyrazolinbasen, die also zur Bildung der Gruppe —N=N— befähigt sind, keine Sonderstellung ein. So gibt das 3,5,5-Trimethylpyrazolin bei hoher Temperatur ziemlich glatt 2 At. Stickstoff ab.

Digitized by Google

Demnach ist der Zerfall cyclischer Verbindungen mit der Gruppe —N=N— im Ring eine oft zu beobachtende Erscheinung, zu deren Erklärung man nicht den Übergang in Diazoverbindungen heranzuziehen braucht.

Konstitution der Diazoanhydride. Schroeter[1]) und auch Dimroth[2]) sprechen aus theoretischen Erwägungen die Diazoanhydride als Diazoverbindungen an. Die nahen Beziehungen, welche beide Klassen in ihren Reaktionen zeigen, sowie die Tatsache, daß die meisten Reaktionen sich durch beide Formulierungen erklären lassen, habe ich schon früher betont. Es handelt sich nur darum, ob, wie ich es auch heute noch annehme, bei den einzelnen Reaktionen infolge Aufspaltung des Ringes Diazoverbindungen entstehen, oder ob diese in Wirklichkeit vorliegen. Ähnlich verhält es sich mit tautomeren, nur in *einer* Form bekannten Substanzen und mit den Diazoverbindungen selber. Es ist kein Grund vorhanden, die Existenzfähigkeit solcher Oxydiazolringe zu bezweifeln; nahe Verwandte der Diazoanhydride sind die farblosen Thiodiazole und Triazole



die sich vom ersteren, wie zu erwarten war, durch größere Beständigkeit unterscheiden, aber gleich den Diazoanhydriden beim Erhitzen den Stickstoff abstoßen. Daß die Diazoanhydride gegen starke Säuren oder Jod viel widerstandsfähiger sind als die Diazokörper, würde ja durch die Ringformel erklärt, kann aber auch durch die Anwesenheit der Acylgruppen (in Diazoverbindungen) bedingt sein.

Zugunsten der Diazoxydformel läßt sich auf Grund meiner, allerdings nur mit einer kleinen Zahl von Vertretern ausgeführten Versuche folgendes aussagen.

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 2347 (1909).

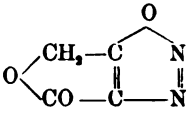
[2]) Diese Annalen **373**, 336 (1910).

Digitized by Google

1. *Farblose* Diazokörper der Fettreihe sind, soviel ich weiß, nicht bekannt.

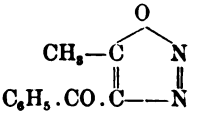
Nun ist das Diazoanhydrid der Tetronsäure (I) schneeweiß, und das des Benzoylacetons (II) wird beim Umkrystallisieren aus konz. Salzsäure oder Salpetersäure in nahezu *farblosen* Tafeln erhalten, die nur einen äußerst schwachen Stich ins Gelbgrüne zeigen. Das Diazoacetophenon (III) ist dagegen rein gelb.

I



farblos

II



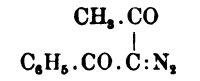
nahezu farblos

III

$C_6H_5.CO.CH:N_2$

gelb

IV



Nun ist doch kaum zu erwarten, daß der Eintritt der Acetylgruppe[1]) in das gelbe Diazoacetophenon eine Farbaufhellung zur Folge hat, und es sollte also das Diazoanhydrid, wenn ihm Formel IV statt II zukäme, ausgesprochen gelb sein.

2. Diazoacetophenon und das Anhydrid des Diazobenzoylacetons verhalten sich unter anscheinend gleichen Bedingungen verschieden gegen Schwefelwasserstoff. Das *Diazoacetophenon* nimmt bei Behandlung mit Schwefelwasserstoff, gleichgültig, ob Schwefelammon zugegen ist oder nicht, 2 At. Wasserstoff auf; ein *Thiodiazol* entsteht bei den bisher eingehaltenen Versuchsbedingungen *nicht*.

Das *Anhydrid des Diazobenzoylacetons* dagegen wird von Schwefelwasserstoff bei Gegenwart von Schwefelammon oder Ammoniak, die den Ring aufspalten, in das *Thiodiazol* übergeführt; das Dihydroprodukt wurde nicht aufgefunden und könnte nur in sehr kleiner Menge entstehen.

[1]) Pyrazin und die Methylpyrazine sind farblos; das Dimethyl*diacetyl*pyrazin ist gelb. [Diese Annalen **325**, 195 (1902).]

Digitized by Google

3. *Diazoacetophenon* geht beim Kochen mit Wasser in *Benzoylcarbinol* über, während unter denselben Bedingungen aus dem Diazoanhydrid des Benzoylacetons infolge Umlagerung[1]) Methylbenzylketon entsteht.

Ob die unter 2. und 3. angegebenen Reaktionen, welche auf *verschiedenartige Konstitution der Diazoanhydride und Diazoketone* schließen lassen, allgemeine Geltung haben und in allen Fällen zur Unterscheidung beider Gruppen dienen können, muß weiteren Untersuchungen vorbehalten bleiben. Insbesondere sind die *flüssigen, gelb gefärbten* Diazoanhydride in bezug auf die Frage, ob Gemische von Diazoanhydriden und Diazoverbindungen vorliegen, nicht eingehend genug untersucht.

Hinsichtlich der Beständigkeit der Diazoanhydride machen sich Unterschiede geltend, die nur durch die Natur der Seitenketten bedingt sein können, und es ist deshalb auch nicht zu erwarten, daß bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf α-Aminodiketone oder α-Aminosäureester *stets* Diazoanhydride entstehen.

Experimenteller Teil.

Phenylglyoxalhydrazon, $C_6H_5.CO.CH{:}N{-}NH_2$.

Diese Verbindung entsteht bei einstündigem Einleiten von Schwefelwasserstoff in die konz. alkoholische, mit einigen Tropfen Schwefelammon[2]) versetzte Lösung des Diazoacetophenons.[3]) Sie fällt dabei zum größten Teil aus und wird zur Abtrennung des Schwefels aus 30 Tln. kochendem Wasser und dann aus heißem Benzol umkrystallisiert.

0,1960 g gaben 0,4670 CO_2 und 0,0952 H_2O.
0,1458 g „ 24,0 ccm Stickgas bei 15° und 750 mm Druck.

---

[1]) Diese Annalen **325**, 146 (1902).

[2]) Die Umsetzung erfolgt auch bei Abwesenheit des Schwefelammons.

[3]) Aus Diazobenzolimid entsteht unter denselben Bedingungen Anilin und Stickstoff.

Digitized by Google

	Ber. für $C_8H_8ON_2$	Gef.
C	64,86	64,98
H	5,40	5,39
N	18,92	19,02

Farblose, glänzende Nadeln vom Schmelzp. 120—121°, ziemlich leicht löslich in Alkohol und heißem Benzol, schwer in Äther und kaltem Wasser; nicht löslich in Natronlauge.

Die Verbindung ist sehr empfindlich gegen Mineralsäuren und Oxydationsmittel.

Im Gegensatz zu den Hydrazonen besitzt sie kaum basische Eigenschaften und wird durch verdünnte Säuren in Hydrazin und einen gelben amorphen Körper übergeführt, der wohl ein Kondensationsprodukt des Phenylglyoxals ist.

Sie reduziert in wäßriger Lösung sofort Fehlingsche Lösung, Eisenchlorid, Sublimat und wird von der berechneten Menge Kaliumpermanganat quantitativ in Diazoacetophenon zurückverwandelt. Auch Silberoxyd, in wenig Ammoniak gelöst, wirkt in derselben Weise ein; dabei fällt zunächst ein rotes, in Ammoniak lösliches Silbersalz aus, das bald Silber abscheidet, während in der Lösung Phenylessigsäureamid enthalten ist, das unter diesen Bedingungen sekundär aus Diazoacetophenon entsteht.

Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt, *leichter beim Erwärmen mit Natronlauge* zersetzt sich die Verbindung in Acetophenon und Stickstoff:

$$C_6H_5.CO.CH.N_2H_2 = C_6H_5.CO.CH_3 + 2N.$$

Beim Schütteln mit verdünnter Essigsäure und Zinkstaub zeigt sie die gleiche Farbreaktion wie das Diazoacetophenon.[1]) Die Lösung färbt sich rosa und gibt mit Natronlauge eine rote Fällung.

Acetylphenylglyoxalhydrazon.[2])

Man erhitzt das Hydrazon mit 4 Tln. Essigsäureanhydrid einige Minuten in kochendem Wasser und bringt

[1]) Diese Annalen **325**, 142 (1902).

[2]) Bearbeitet von H. Lindenhayn.

Digitized by Google

die Lösung, die beim Erkalten Krystalle abscheidet, über Kalk zur Trockne. Aus heißem Alkohol kommt das Acetylderivat in farblosen Prismen heraus, die in Chloroform leicht, in Äther und Wasser schwer löslich sind.

0,1363 g gaben 0,3166 CO_2 und 0,0640 H_2O.
0,1662 g „ 21,8 ccm Stickgas bei 20° und 753 mm Druck.

	Ber. für $C_{10}H_{10}O_2N_2$	Gef.
C	63,16	63,35
H	5,26	5,22
N	14,74	14,84

Charakteristisch ist das Verhalten des Acetylderivates beim Erhitzen. Es schmilzt bei 145—146° zu einem farblosen Öl, das bei rascher Abkühlung der Capillare zu einer anscheinend amorphen Masse erstarrt, die sich nun bei 114—116° verflüssigt, beim raschen Abkühlen erstarrt, um dann wieder bei 114—116° zu schmelzen. Hält man aber das bei 116° klar durchgeschmolzene Produkt kurze Zeit auf 116—120°, so scheiden sich in der Flüssigkeit Kryställchen ab, die den ursprünglichen Schmelzp. 145° haben und die geschilderten Erscheinungen wieder zu zeigen vermögen.

Im Gegensatz zu dem Phenylglyoxalhydrazon ist sein Acetylprodukt eine schwache Säure. Es löst sich in kalter verdünnter Natronlauge oder in warmer Kaliumcarbonatlösung mit gelber Farbe leicht auf und kommt bei sofortigem Ansäuern der Lösung unverändert wieder heraus. Warme Lauge verseift und zersetzt es in Stickstoff und ein Öl, das dem Geruch nach Acetophenon sein dürfte.

Phenylglyoxal-p-nitrobenzalazin.[1])

$C_6H_5.CO.CH{=}N{-}N{=}CH.C_6H_4NO_2$.

Phenylglyoxalhydrazon wirkt in kalter, wäßriger Lösung auf Bittermandelöl und Acetaldehyd ein unter Bildung schwer löslicher Produkte. Etwas eingehender wurde das Kondensationsprodukt mit p-Nitrobenzaldehyd

[1]) Bearbeitet von H. Lindenhayn.

Digitized by Google

untersucht, das bei kurzem Erwärmen der Komponenten in alkoholischer Lösung ausfällt. Es läßt sich mittels heißen Chloroforms in 2 Teile zerlegen, von denen der schwer lösliche sich als identisch erwies mit dem von Curtius und Lublin[1]) dargestellten p-Nitrobenzalazin; es schmolz bei 296° und enthielt 19,1 Proz. N (ber. 18,8 Proz. N). Das Hauptprodukt der Umsetzung ist in der Chloroformlösung enthalten und krystallisiert daraus auf Zusatz von Alkohol in kleinen, spitzen, gelben Prismen, die bei 138° schmelzen.

0,1520 g gaben 0,3577 CO_2 und 0,0542 H_2O.
0,1634 g „ 22,2 ccm Stickgas bei 21° und 740 mm Druck.

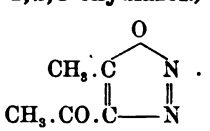
	Ber. für $C_{15}H_{11}O_3N_3$	Gef.
C	64,06	64,17
H	3,92	3,96
N	14,91	15,02

Die Verbindung ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, ausgenommen Chloroform, sehr schwer löslich, wird von alkoholischer Natronlauge mit tief roter Farbe aufgenommen und durch heiße Natronlauge unter Stickstoffentwicklung zersetzt. Konz. Salzsäure führt sie in p-Nitrobenzalazin (Schmelzp. 296°) über.

Diazoanhydrid des Acetylacetons und Diazoaceton;

von *L. Wolff* und *R. Greulich.*

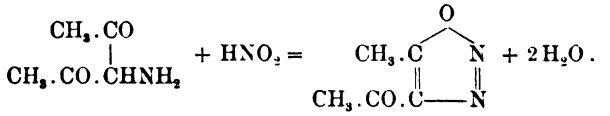
Anhydrid des Diazoacetylacetons. (Acetylmethyl-1,2,3-oxydiazol.)



Nach mancherlei Mißerfolgen ist es uns gelungen, diese in einer früheren Abhandlung[2]) schon kurz erwähnte Verbindung in reinem Zustand zu gewinnen. Als Ausgangsmaterial diente das Isonitrosoacetylaceton, das zu Amidoacetylaceton reduziert und dann diazotiert wurde.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 2465 (1900).
[2]) Diese Annalen **325**, 139 (1902).

Digitized by Google



Die mit Eis gut gekühlte Lösung von 10 g Isonitrosoacetylaceton in 50 g Wasser wird im Laufe von etwa 2 Stunden mit Schwefelsäure (56 g konz. Säure und 100 g Wasser) und 25 g Zinkfeile, beide in kleinen Portionen, versetzt, sodann vom ungelösten Zink abfiltriert und 4—5 mal mit Äther ausgezogen, um das unveränderte Oxim zu entfernen. Die ausgeätherte Flüssigkeit, welche das Amidoacetylaceton enthält, wird alsbald unter Eiskühlung mit einer Lösung von 6 Natriumnitrit in 20 g Wasser tropfenweise versetzt, nach halbstündigem Stehen bei 0° mittelst eines Luftstromes von salpetriger Säure befreit und dann mit Äther öfters extrahiert. Die ätherischen Auszüge werden mit eiskalter, verdünnter Sodalösung geschüttelt, mit Natriumsulfat getrocknet und bei möglichst niedriger Temperatur vom Äther befreit. Das Gewicht des restierenden Diazoanhydrids beträgt meist 3,5—4 g, doch haben wir auch schon 6 g der reinen Verbindung erhalten. Schwierigkeiten ergeben sich nur bei der Reduktion des Oxims, das einerseits durch viel starke Säure leicht zersetzt wird, andererseits in verdünnt saurer Lösung die Bildung von Dimethyldiacetylpyrazin veranlaßt.

Zur Analyse, welche einige Vorsicht erfordert, wurde Substanz verwendet, die mehrere Stunden im Vakuum gestanden hatte.

0,1576 g gaben 0,2736 CO_2 und 0,0705 H_2O.
0,3632 g „ 67,8 ccm Stickgas bei 12° und 759 mm Druck.

	Ber. für $C_5H_6O_2N_2$	Gef.
C	47,6	47,35
H	4,8	4,94
N	22,22	22,33

Das Diazoanhydrid des Acetylacetons ist ein schwach gelbgefärbtes, eigenartig riechendes, leicht flüchtiges Öl, das bei — 17° nicht erstarrt, sich leicht in Äther, Alkohol

Digitized by Google

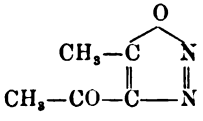
und in $1^1/_2$—2 Teilen Wasser löst. Aus der neutral reagierenden, wäßrigen Lösung wird es durch Kaliumcarbonat abgeschieden. Konz. Natronlauge zersetzt es unter Bräunung, während sehr verdünnte Natronlauge oder Ammoniak eine ziemlich glatt verlaufende Spaltung in Acetyldiazomethan und Essigsäure[1]) veranlassen. Jodlösung oder verdünnte, auf etwa 5° abgekühlte Mineralsäure wirken nicht ein. Ein unter Luftdruck ausgeführter Destillationsversuch hatte eine ziemlich heftige Explosion zur Folge. Auch unter 13 mm Druck zersetzt sich das Diazoanhydrid lebhaft unter Gasentwicklung, sobald seine Temperatur etwa 90° erreicht; es destilliert kaum etwas über, und im Kölbchen bleibt ein dunkler Sirup.

Zur Erkennung selbst kleiner Mengen der Verbindung eignet sich das bereits beschriebene, mittelst Semicarbazid erhältliche Triazolderivat[2]) vom Schmelzp. 268°.

Diazoaceton (Acetyldiazomethan),

$CH_3.CO.CH:N_2$.

Das Diazoaceton[3]) entsteht bei der Einwirkung von Ammoniak, Sodalösung oder sehr verdünnter kalter Natronlauge auf das Diazoanhydrid des Acetylacetons:



$+ H_2O = CH_3.CO.CH:N_2 + CH_3.COOH$.

Zu seiner Darstellung wird die auf 0° abgekühlte Lösung von 10 g reinem Diazoanhydrid in 50 g Wasser im Laufe von 6 Stunden mit 40 ccm zweifach normaler Natronlauge in kleinen Portionen versetzt und 36 Stunden bei 0° sich selbst überlassen. Man sättigt die Flüssigkeit mit Natriumsulfat, äthert aus und treibt etwa $^3/_4$ des Äthers bei möglichst niedriger Temperatur

[1]) Mittelst Ammoniak entstehen auch kleine Mengen von Acetamid und 4-Acetyl-5-methyl-1,2,3-triazol.

[2]) Diese Annalen 325, 162 (1902).

[3]) Wahrscheinlich hatte A. Angeli die Verbindung in unreinem Zustande schon in Händen (Gazz. chim. ital. 24, 370 [1894]).

Digitized by Google

ab, wobei das Diazoaceton zum Teil mit den Ätherdämpfen übergeht. Der Rest des Äthers wird durch einen trocknen Luftstrom fortgenommen und das hinterbleibende gelbe Öl unter vermindertem Druck destilliert. Wegen der Zersetzlichkeit und Flüchtigkeit der Verbindung ist auf die Analyse große Sorgfalt zu verwenden.

0,1619 g gaben 0,2569 CO_2 und 0,0716 H_2O.
0,1000 g „ 29,0 ccm Stickgas bei 22° und 755 mm Druck.

	Ber. für $C_3H_4ON_2$	Gef.
C	42,86	43,27
H	4,78	4,94
N	33,33	33,36

Das Diazoaceton ist eine hellgelb gefärbte, nicht unangenehm riechende Flüssigkeit, welche bei — 18° nicht fest wird und unter 15 mm Druck unzersetzt bei 46—47° siedet. Bei einem Destillationsversuch unter Luftdruck ging etwa $^1/_3$ der Substanz bei 112—115° über, dann setzte eine ziemlich heftige Explosion den weiteren Beobachtungen ein Ende.

Das spez. Gewicht bei 0° ist 1,0864. Mit Äther, Alkohol und Wasser ist es in jedem Verhältnis mischbar und wird aus der wäßrigen, neutral reagierenden Lösung durch Kaliumcarbonat ausgeschieden. Konz. Natronlauge zersetzt es unter Bräunung. Verdünnte, kalte Mineralsäuren verursachen eine stürmische Stickstoffentwicklung; bei Verwendung von Salzsäure tritt der stechende Geruch nach Chloraceton auf.

Die essigsaure Lösung nimmt bei Zusatz von Zinkstaub eine hellrote Farbe an, die beim Eintropfen der Flüssigkeit in Natronlauge besonders intensiv auftritt.

Verhalten des Diazoacetons gegen Wasser. Acetylcarbinol.

Die wäßrige Lösung des Diazoacetons wird bei 70 bis 80° in normaler Weise in Stickstoff und Acetylcarbinol zersetzt. Zur Erkennung des letzteren wurde die bis zur Beendigung der Gasentwicklung auf dem Wasserbad erwärmte Flüssigkeit, welche stark redu-

Digitized by Google

zierende Eigenschaften besaß, mit Semicarbazidlösung versetzt; alsbald krystallisierte das von Nef[1]) beschriebene Semicarbazon des Acetylcarbinols aus. Es schmolz nach dem Umkrystallisieren aus heißem Wasser bei 196 bis 197° und ergab folgenden Wert:

0,1016 g, vakuumtrocken, gaben 29 ccm Stickgas bei 26° und 757 mm Druck.

	Ber. für $C_4H_9O_2N_3$	Gef.
N	32,0	32,18

Dijodaceton aus Diazoaceton,

$CH_3.CO.CHJ_2$.

Jod wirkt in Chloroformlösung bei 0° nicht auf Diazoaceton ein. Erst bei 15° macht sich Entfärbung und Auftreten von Stickstoff bemerkbar, und bei 30° geht die Umsetzung flott vonstatten; doch wird die für 2 At. Jod berechnete Menge nicht völlig aufgebraucht. Entfernt man den kleinen Überschuß von Jod durch Zugabe von etwas Diazoaceton, so bleibt nach Verdunsten des Chloroforms ein hellgelbes, in Wasser schwerlösliches, stechend riechendes Öl zurück, das nach der Bildungsweise das unsymmetrische Dijodaceton sein muß. Es verhält sich bei der Belichtung ähnlich dem Dijodacetophenon.[2])

Die konzentrierte Lösung des Dijodacetons in Chloroform färbt sich in zerstreutem Tageslicht nach kurzer Zeit violett und gibt im Laufe mehrerer Stunden eine reichliche Krystallisation von freiem Jod. Obwohl nach 30stündiger Belichtung eine weitere Abscheidung von Jod nicht mehr zu beobachten war, so ließ sich doch noch unverändertes Dijodaceton nachweisen; die mit sehr verdünnter Schwefligsäurelösung gerade entfärbte Flüssigkeit wird am Licht alsbald wieder violett. Es wurde dann die Reaktion durch weiteren Zusatz von schwefliger Säure zu Ende geführt. Das Chloroform hinterließ keinen

[1]) Diese Annalen **335**, 253 (1904).

[2]) Wolff, diese Annalen **325**, 143 (1902).

Digitized by Google

Rückstand; die wäßrige Flüssigkeit, welche Fehlingsche und ammoniakalische Silberlösung reduzierte, enthielt Methylglyoxal und ließ bei Zugeben von Semicarbazidchlorhydrat und Soda das sehr schwer lösliche, von Harries und Türk[1]) dargestellte Disemicarbazon des Methylglyoxals ausfallen. Aus viel kochendem Wasser kommt es in Form eines feinen Pulvers heraus. Schmelzpunkt 254°.

0,1335 g gaben 0,1587 CO_2 und 0,0627 H_2O.
0,1100 g „ 43,3 ccm Stickgas bei 22° und 750 mm Druck.

	Ber. für $C_5H_{10}O_2N_6$	Gef.
C	32,25	32,42
H	5,37	5,25
N	45,15	44,92

Bemerkt kann noch werden, daß das Semicarbazon sich in kalter 20prozentiger Natronlauge mit gelber Farbe auflöst und auf Zusatz von Säure wieder unverändert ausfällt.

Verhalten des Diazoacetons gegen Cyankalium.

Acetonazocyanid,

$$CH_3.CO.CH_2.N{=}N.CN.$$

Diese Verbindung entsteht in Form ihres sehr leicht löslichen Kaliumsalzes, wenn man gleiche Teile ganz *reines* Diazoaceton und Cyankalium in konzentrierter wäßriger Lösung mehrere Stunden stehen läßt. Sie kann auch aus Acetylacetondiazoanhydrid mit Cyankalium bei Gegenwart von Kalilauge gewonnen werden. Äther entzieht der auf 0° abgekühlten und mit Schwefelsäure vorsichtig angesäuerten Flüssigkeit ein hellgelbes, ziemlich leicht zersetzliches Öl, das sich in kohlensaurem Natrium, Alkohol und Äther, etwas weniger in Wasser löst und durch Analyse seines Semicarbazons als Acetonazocyanid erkannt wurde.

Die wäßrige Lösung scheidet mit Semicarbazidchlorhydrat sofort das *Semicarbazon* als gelbes Krystallpulver

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 38, 1633 (1905).

Digitized by Google

ab, das zur Analyse mit Wasser, Alkohol und Äther gut ausgewaschen und im Vakuum getrocknet wurde.

0,1950 g gaben 0,2583 CO_2 und 0,0846 H_2O.
0,0934 g „ 40,0 ccm Stickgas bei 14° und 742 mm Druck.

	Ber. für $C_8H_6ON_6$	Gef.
C	35,7	36,1
H	4,8	4,8
N	50,0	49,73

Es ist in den gebräuchlichen Solvenzien sehr schwer löslich und schmilzt bei raschem Erhitzen bei etwa 210° unter Bräunung und Gasentwicklung. Löslich in konz. Salzsäure mit roter Farbe.

Aus seiner Lösung in kohlensaurem Natrium fällt beim Einleiten von Schwefelwasserstoff eine schwach gelblich gefärbte schwefelhaltige, krystallinische Substanz aus, die sehr schwer löslich ist und bei 245° unter Bräunung hochgeht. Vermutlich liegt in der Verbindung das dem Cyanid entsprechende Sulfoharnstoffderivat vor.

Umlagerungen bei Diazoketonen.

1. *Versuche mit Diazoacetophenon.*

a) Das Diazoacetophenon wird bei 2—3 stündigem Kochen mit *Wasser* in Benzoylcarbinol und Stickstoff zersetzt; *eine Umlagerung findet hierbei nicht statt.*

Bei einem mit 3 g Substanz ausgeführten Versuch gab die von wenig Harz abfiltrierte und mit wenigen Körnchen Soda alkalisch gemachte Lösung an Äther 2 g Benzoylcarbinol ab, das, nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol, bei 73°, wasserfrei bei 86° schmolz.

0,1833 g, wasserfrei, gaben 0,4755 CO_2 und 0,1013 H_2O.

	Ber. für $C_8H_8O_2$	Gef.
C	70,58	70,74
H	5,88	6,11

Das Benzoylcarbinol reduziert schon in der Kälte Silberoxyd, das in Natriumthiosulfat oder in Ammoniak gelöst ist.

Viel leichter und quantitativ erfolgt die Zersetzung des Diazoacetophenons in wäßriger Lösung bei Gegen-

Digitized by Google

wart von *Silberoxyd.* Dabei entsteht *kein* Benzoylcarbinol, sondern infolge der Umlagerung *Phenylessigsäure* neben Stickstoff.

Wenn man 3 g Diazoacetophenon mit einer kalten Lösung von 2 g Silberoxyd und 3 g Natriumthiosulfat in 100 g Wasser schüttelt, so macht sich die Reaktion an der langsamen Stickstoffentwicklung bemerkbar; sie verläuft rasch bei 50—60°. Die von wenig Schwefelsilber[1]) abfiltrierte Lösung gab nach Zusatz von etwas Salpetersäure an Äther 1,7 g Krystalle ab, die aus heißem Wasser in farblosen Blättchen herauskamen und durch Schmelzp. 77—78°, Verhalten und Analyse sich als Phenylessigsäure erwiesen.

0,1836 g gaben 0,4752 CO_2 und 0,1002 H_2O.

	Ber. für $C_8H_8O_2$	Gef.
C	70,58	70,58
H	5,88	6,06

b) *Ammoniak* wirkt auf eine alkoholische Lösung von Diazoacetophenon kaum ein. Fügt man aber der ammoniakalischen Lösung wenig *Silberoxyd* oder Silbernitrat hinzu, so setzt sofort eine lebhafte Stickstoffentwicklung ein, die bei gewöhnlicher Temperatur nach 10—12 Stunden, bei 40—50° aber in kurzer Frist ihr Ende erreicht. Die Umlagerung erfolgt analog der oben geschilderten und führt zu dem Amid der Phenylessigsäure, welches aus der nahezu klaren Lösung auf Zusatz von Wasser in berechneter Menge ausfällt. (Schmelzpunkt 156—157°.)

0,2540 g gaben 24,4 ccm Stickgas bei 21° und 748 mm Druck.

	Ber. für C_8H_9ON	Gef.
N	10,38	10,7

Es konnte durch Kali in Phenylessigsäure (Schmelzpunkt 78°) übergeführt werden.

c) Die analoge Umlagerung in das Anilid der Phenylessigsäure läßt sich mittelst *Anilin* — ohne Silberoxyd —

[1]) Nennenswerte Mengen von metallischem Silber werden nicht abgeschieden, ein Beweis dafür, daß das gegen Silberoxyd sehr empfindliche Benzoylcarbinol intermediär nicht entsteht.

Digitized by Google

bei *höherer* Temperatur erreichen. Trägt man Diazoacetophenon in kleinen Portionen in das doppelte Gewicht siedendes Anilin ein, so schäumt die Masse auf und hinterläßt, nach Entfernung des überschüssigen Anilins mittelst Säure, das Phenylessigsäureanilid. Es schmolz nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol bei 116° und ließ sich mit alkoholischem Kali nur schwer zur Phenylessigsäure (Schmelzp. 78°) verseifen.

2. *Versuche mit Diazoaceton.*

a) *Ammoniak* wirkt auf Diazoaceton nicht ein, auch nicht bei Gegenwart von fein verteiltem metallischem Silber. Man braucht aber nur zur ammoniakalischen Lösung wenig Silberoxyd oder Silbernitrat zu geben, um eine Stickstoffentwicklung zu veranlassen.

Aus der Flüssigkeit läßt sich Propionamid (Schmelzpunkt 78°) isolieren. (Gef. N 19,3 Proz.; ber. 19,2.)

Das Propionamid gibt beim Kochen der wäßrigen Lösung mit Quecksilberoxyd eine aus heißem Wasser krystallisierende Quecksilberverbindung vom Schmelzpunkt 202°.

b) Heißes *Anilin* zersetzt das Diazoaceton sehr lebhaft; es entsteht neben Harz und einem nach Carbylamin riechenden Öl das Propionanilid (Schmelzp. 105°). (Gef. N 9,4; ber. 9,4.)

Umlagerungen bei Diazoanhydriden mittelst Anilin.[1])

1. *Diazoanhydrid des Acetessigesters*[2]) *und Anilin.*

Wenn man das Diazoanhydrid langsam in die gleiche Menge siedendes Anilin eintropft und dann bis zur Be-

[1]) Über Umlagerungen mittelst Wasser oder hoher Temperatur siehe diese Annalen **325**, 144 (1902).

[2]) Meine Angabe [diese Annalen **325**, 136 (1902)], der Siedepunkt dieser Verbindung liege bei 102—104° unter 12 mm Druck, beruht auf einem Schreibfehler, auf den Herr G. Schroeter mich freundlichst aufmerksam machte. Es sollte heißen **24** mm Druck statt 12 mm.

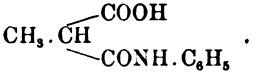
Das Acetessigesterdiazoanhydrid siedet bei 83—84° unter 11 mm Druck, bei 100° unter 21 mm Druck.

Digitized by Google

endigung der Stickstoffentwicklung erhitzt, so hinterbleibt ein nach Carbylamin riechendes Öl, aus dem sich bei starker Abkühlung eine kleine Menge eines bei 246° schmelzenden Körpers abscheidet, der nicht untersucht werden konnte.

Das Öl enthält im wesentlichen den Äthylester des Isobernsteinsäureanilids und läßt sich mit warmer Natronlauge leicht verseifen[1]) zu dem

Monoanilid der Isobernsteinsäure,



Dieses Anilid löst sich schwer in Äther, Benzol und Wasser, leicht in Alkohol und heißem Wasser und krystallisiert aus letzterem in glänzenden Blättchen, die bei 166° schmelzen[2]) und dabei in Kohlensäure und Propionanilid (Schmelzp. 105°) zerfallen.

0,1698 g gaben 0,3896 CO_2 und 0,0886 H_2O.
0,2287 g „ 14,0 ccm Stickgas bei 13° und 760 mm Druck.

	Ber. für $C_{10}H_{11}O_2N$	Gef.
C	62,2	62,5
H	5,7	5,8
N	7,2	7,3

Durch anhaltendes Kochen mit starker Natronlauge konnte die Verbindung in Anilin und Isobernsteinsäure (Schmelzp. 132°) gespalten werden.

2. *Diazoanhydrid des Acetylacetons und Anilin.*

Das Diazoanhydrid wirkt auf Anilin bei 100° leicht ein unter Bildung von Stickstoff und eines nach Isonitril riechenden Sirups, der langsam erstarrt. Die Krystalle schmelzen bei 138—139° und erwiesen sich auch durch ihre Überführbarkeit in Dimethylcarbostyril (Schmelz-

[1]) Dabei tritt der Geruch nach Indol unverkennbar auf.

[2]) Comonducci und Lobello geben den Schmelzp. 175 bis 180° an. Gaz. chim. 35, 312 (1905).

Digitized by Google

punkt 264°) als identisch mit dem von Knorr[1]) entdeckten *Methylacetessiganilid.*

0,1191 g gaben 7,7 ccm Stickgas bei 14° und 747 mm Druck.

	Ber. für $C_{11}H_{13}O_2N$	Gef.
N	7,3	7,5

3. *Diazoanhydrid des Benzoylacetons.*[2])

Die Wirkung des Anilins auf dieses Diazoanhydrid hat insofern ein Interesse, weil hier die zwei Umsetzungen nebeneinander verlaufen; an der Wanderung beteiligen sich einerseits die Methylgruppe, andererseits die Phenylgruppe, und es entstehen dementsprechend die isomeren Anilide der α-Benzoylpropionsäure und der α-Acetylphenylessigsäure.[3])

Die Mischung von 5 g Diazoanhydrid und 2,5 g Anilin wird auf etwa 85° und dann im Laufe einer halben Stunde langsam auf 100° erhitzt, bis die Stickstoffentwicklung beendet ist. Bei raschem Erhitzen auf 100° verläuft die Umsetzung äußerst stürmisch. Das Reaktionsprodukt bildet ein gelbes, nach Isonitril riechendes Öl, das auf Zusatz von etwas Alkohol das Gemisch der Anilide krystallinisch abscheidet; aus der alkoholischen Mutterlauge läßt sich noch eine weitere Krystallisation gewinnen, die der Hauptsache nach aus dem niedrig schmelzenden Anilid besteht.

---

[1]) Diese Annalen **245**, 358 (1888).

[2]) Bei dem früher angegebenen Verfahren zur Darstellung dieser Verbindung [diese Annalen **325**, 137 (1902)] entzieht sich leicht ein Teil des Isonitrosobenzoylacetons der Reduktion. Man umgeht dies dadurch, daß man das Oxim in der dreifachen Menge Alkohol löst, im übrigen aber nach der früheren Vorschrift verfährt.

[3]) Wieland u. Bloch [Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 2524 (1904); **39**, 1488 (1906)] erhielten aus Dibenzoylmethandiazoanhydrid und Anilin ein Produkt, das sie als Anilidodibenzoylmethan erkannt zu haben glauben; höchstwahrscheinlich verläuft auch hier die Reaktion unter Umlagerung und führt zum Anilid der Benzoylphenylessigsäure. Ein Spaltungsversuch mit alkoholischer Natronlauge dürfte hierüber Aufschluß geben (Bildung von Phenylessigsäureanilid).

Digitized by Google

α-Benzoylpropionsäureanilid, $\begin{matrix} CH_3—CH—CO.C_6H_5 \\ | \\ CONH.C_6H_5 \end{matrix}$.

Diese Verbindung läßt sich durch wiederholtes Umkrystallisieren des Gemenges aus heißem Alkohol leicht rein erhalten; sie krystallisiert in farblosen Prismen, die bei 137—138° schmelzen, sich in Wasser und Äther sehr schwer lösen, aber von kochendem Alkohol oder Benzol leicht aufgenommen werden.

0,1525 g gaben 0,4252 CO_2 und 0,0839 H_2O.
0,1881 g „ 9,5 ccm Stickgas bei 23° und 755 mm Druck.

	Ber. für $C_{16}H_{15}O_2N$	Gef.
C	75,9	76,0
H	5,93	6,1
N	5,53	5,78

Von kochender alkoholischer Natronlösung wird es ziemlich glatt in Benzoesäure und Propionanilid (Schmelzpunkt 105°) gespalten. Letzteres enthielt nach der Analyse 9,6 Proz. N (ber. 9,4 Proz.) und ließ sich durch Salzsäure zu Anilin und Propionsäure verseifen.

α-Acetylphenylessigsäureanilid, $\begin{matrix} C_6H_5.CH.COCH_3 \\ | \\ CONH.C_6H_5 \end{matrix}$.

Die Gewinnung dieses Anilids aus den alkoholischen Mutterlaugen vorstehend beschriebener Verbindung ist recht mühsam und mit großen Verlusten an Material verbunden. Über die Mengenverhältnisse, in denen die Anilide entstehen, läßt sich deshalb nichts Sicheres aussagen. Nach öfterem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol blieb der Schmelzpunkt bei 97° konstant, doch ist es, da die Analyse bezüglich der Einheitlichkeit des Materials keinen Anhalt gewährt, immerhin möglich, daß der Schmelzpunkt der ganz reinen Substanz etwas höher liegt.

0,1791 g gaben 0,4998 CO_2 und 0,0938 H_2O.
0,1663 g „ 8,0 ccm Stickgas bei 13° und 752 mm Druck.

	Ber. für $C_{16}H_{15}O_2N$	Gef.
C	75,9	76,1
H	5,9	5,86
N	5,53	5,68

Digitized by Google

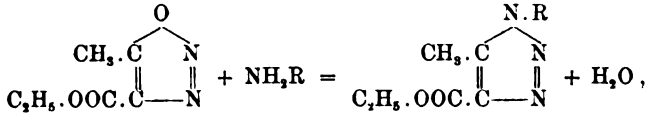
Es bildet farblose Nadeln, die sich in Wasser und Äther schwer, in Alkohol leicht lösen und beim Kochen mit alkoholischem Kali in Essigsäure und Phenylessigsäureanilid gespalten werden; letzteres krystallisierte aus Alkohol in perlmutterglänzenden Blättern (Schmelzpunkt 116°). Es ließ sich weiter zu Anilin und Phenylessigsäure (Schmelzp. 76°) verseifen.

Verhalten primärer Amine gegen Diazoanhydride in essigsaurer Lösung; 1,2,3-Triazole.

von *L. Wolff* und *R. Krüche*.

Während die Diazoanhydride durch heißes Anilin eine molekulare Umlagerung in Säureanilide erleiden, werden sie durch Anilin in *essigsaurer Lösung* in *1,2,3-Triazole* übergeführt; wie Anilin wirken auch andere primäre Aminbasen ein, z. B. Methyl-, Äthyl- oder Benzylamin und, wie früher schon angegeben wurde, auch Ammoniak.

Diese nach der Gleichung



verlaufende Reaktion entspricht der Umsetzung der Diazoanhydride mit Phenylhydrazin, Semicarbazid oder Hydroxylamin in Abkömmlinge des Triazols[1]), oder ihrer Umsetzung mit Schwefelwasserstoff in Thiodiazole.[2])

Zur Darstellung der Triazole haben wir das *Anhydrid* des *Diazoacetessigesters* mit der 2—3fachen Menge der Theorie von Basen und Eisessig mehrere Stunden auf 80—100° erhitzt, wobei sich nur wenig Stickstoff entwickelte; das braune Reaktionsprodukt, welches den Ester enthält, wurde mit Wasser oder Sodalösung von

[1]) Diese Annalen **325**, 152 (1902).

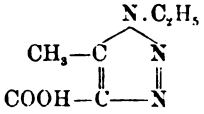
[2]) Diese Annalen **333**, 1 (1904); **325**, 169 (1902).

Digitized by Google

Essigsäure befreit und zur Verseifung des Esters mit 10-prozentiger Natronlauge einmal aufgekocht. Die Säuren zerfallen bei höherer Temperatur sehr leicht und quantitativ in die Triazolbasen, lösen sich in konz. Salzsäure und werden daraus, falls sie in Wasser wenig löslich sind, auf Zusatz von Wasser wieder ausgefällt. Die Triazolbasen sind in Wasser meist leicht lösliche, unzersetzt siedende und neutral reagierende Stoffe, welche sich mit verdünnter Salzsäure verbinden, sich aber *nicht* titrieren lassen (Ind. Methylorange). Die Ausbeute an den Säuren schwankt zwischen 40—50 Proz. der Theorie.

1. 1-Äthyltriazol und Abkömmlinge.

1-Äthyl-5-methyltriazolcarbonsäure,



Das Gemisch von 15 g Diazoacetessigesteranhydrid, 13 g Äthylamin und 30 g Eisessig wurde 12 Stunden mittelst kochenden Wassers erhitzt, dann in überschüssige, kalte Sodalösung eingegossen und mit Äther aufgenommen. Der beim Verdunsten des Äthers hinterbliebene dunkelgefärbte Ester konnte nicht in fester Form erhalten werden und wurde deshalb direkt mit heißer Natronlauge verseift. Die Säure bildet nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus 6 Tln. heißem Wasser farblose Prismen, welche sich in Alkohol ziemlich leicht, in kaltem Wasser und Chloroform ziemlich schwer, in Äther und Benzol sehr schwer lösen. Schmelzp. 184°.

0,1287 g gaben 0,2181 CO_2 und 0,0654 H_2O.
0,1184 g „ 27,6 ccm Stickgas bei 14° und 750 mm Druck.

	Ber. für $C_6H_9O_2N_3$	Gef.
C	46,45	46,22
H	5,8	5,65
N	27,1	27,36

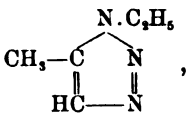
0,1664 g brauchten zur Neutralisation 10,7 ccm $^n/_{10}$-Natronlauge (Ind. Phenolphthalein); ber. 10,7 ccm.

Die neutralisierte Lösung gibt mit Silbernitrat einen

Digitized by Google

weißen, flockigen, mit Kupfersulfat einen blauen, krystallinischen Niederschlag.

Die 1-Äthyl-5-methyltriazolcarbonsäure zerfällt beim Schmelzen in Kohlensäure und

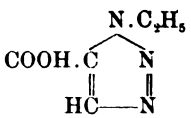
1-Äthyl-5-methyltriazol, 

welches ohne Zersetzung bei 251° (741 mm) siedet.

0,1471 g gaben 0,2904 CO_2 und 0,1059 H_2O.
0,1178 g „ 38,0 ccm Stickgas bei 18° und 741 mm Druck.

	Ber. für $C_5H_9N_3$	Gef.
C	54,05	53,84
H	8,11	8,0
N	37,84	37,54

Die Base bildet eine farblose, schwach riechende, mit Wasserdämpfen etwas flüchtige Flüssigkeit; sie ist in Wasser leicht löslich und wird aus dieser neutral reagierenden Lösung durch Pottasche abgeschieden. Aus der salzsauren Lösung fällt Platinchlorid einen gelben, Quecksilberchlorid einen weißen, krystallinischen Niederschlag aus: Goldchlorid gibt eine anfangs ölige, bald krystallinisch werdende Fällung.

1-Äthyltriazol-5-carbonsäure, 

Diese Säure wird durch Oxydation des soeben erwähnten 1-Äthyl-5-methyltriazols mit heißer, konz. Kaliumpermanganatlösung dargestellt. Die Umsetzung erfordert mehrere Stunden. Beim Ansäuern des stark eingeengten Filtrats fällt die Säure aus und krystallisiert aus 5 Tln. heißem Wasser in farblosen Nadeln aus. Leicht löslich in Alkohol, etwas schwerer in kaltem Wasser, Äther und Chloroform, sehr schwer löslich in Benzol.

0,1327 g gaben 0,2077 CO_2 und 0,0588 H_2O.
0,1146 g „ 29,6 ccm Stickgas bei 13° und 742 mm Druck.

Digitized by Google

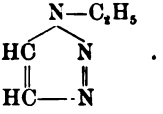
	Ber. für $C_5H_7O_2N_3$	Gef.
C	42,55	42,8
H	4,97	4,92
N	29,8	30,1

0,1744 g sättigten sich mit 12,3 ccm $^n/_{10}$-Natronlauge ab; ber. 12,3 ccm.

Die neutralisierte Lösung wird mit Silbernitrat und Kupfersulfat gefällt.

Die Säure schmilzt je nach der Art des Erhitzens bei 178—182° unter Abspaltung von Kohlensäure und geht über in

1-Äthyltriazol,



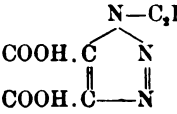
Diese Base bildet eine farblose, in Wasser leicht lösliche Flüssigkeit vom Siedep. 238—239° (759 mm Druck).

0,1038 g gaben 0,1873 CO_2 und 0.0671 H_2O.

0,1013 g „ 36,5 ccm Stickgas bei 11° und 757 mm Druck.

	Ber. für $C_4H_7N_3$	Gef.
C	49,48	49,2
H	7.22	7,19
N	43,3	43,15

1-Äthyltriazol-4, 5-dicarbonsäure,



Die 1-Äthyl-5-methyltriazolcarbonsäure (Schmelzpunkt 184°) wird von heißer konz. Kaliumpermanganatlösung nur langsam zur Dicarbonsäure oxydiert. Letztere wurde aus dem stark eingedampften und dann angesäuerten Filtrat des Mangandioxyds mit viel Äther ausgeschüttelt und aus 10 Tln. siedendem Äther oder Alkohol umkrystallisiert. Sie löst sich sehr leicht in Wasser, weniger in Alkohol, schwer in Benzol und Chloroform und schmilzt bei etwa 108—110° unter langsamer Gasentwicklung.

0,1645 g, lufttrocken, gaben 30,1 ccm Stickgas bei 21° und 753 mm Druck.

	Ber. für $C_6H_7O_4N_3 + H_2O$	Gef.
N	20,7	21,08

Digitized by Google

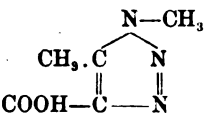
0,1186 g brauchten zur Neutralisierung 11,6 ccm $^n/_{10}$-Natronlauge; ber. für die zweibasische Säure $C_6H_7O_4N_3 + H_2O$ = 11,6 ccm.

Die Krystallwasserbestimmung war leider nicht ausführbar, da die Säure im Vakuum keinen Gewichtsverlust erleidet und bei 75° langsam zersetzt wird.

Das Silbersalz krystallisiert aus viel heißem Wasser in sternförmig gruppierten Nädelchen.

2. 1-Methyltriazol und Abkömmlinge.

1,5-Dimethyltriazolcarbonsäure,



Die Lösung von 35 g Diazoacetessigesteranhydrid in 20 g Eisessig wurde mit essigsaurem Methylamin, das durch Eindunsten von 25 g Eisessig und 36 g 33 prozentiger Methylaminlösung gewonnen war, 20 Stunden auf 85—95° erwärmt und dann in kalte Sodalösung eingegossen. Der gebildete Ester schied sich als braunes Öl aus, wurde mit Äther ausgezogen und verseift. Die mehrmals aus 5 Tln. siedendem Wasser umkrystallisierte Säure (15 g) bildet farblose Blättchen, die bei etwa 203° unter Kohlensäureentwicklung schmelzen und 1 Mol. Wasser enthalten; letzteres entweicht langsam im Vakuum.

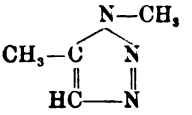
0,1230 g, lufttrocken, gaben 0,1714 CO_2 und 0,0595 H_2O.
0,1218 g „ „ 28,3 ccm Stickgas bei 15° und 738 mm Druck.
0,2196 g „ verloren im Vakuum 0,0250 g.

	Ber. für $C_6H_7O_2N_3 + H_2O$	Gef.
C	37,74	38,0
H	5,66	5,87
N	26,4	26,75
H_2O	11,32	11,38

0,1946 g, wasserfrei, brauchten zur Neutralisation 13,9 ccm $^n/_{10}$-Natronlauge; ber. 13,8 ccm.

Die Säure löst sich ziemlich leicht in Wasser, Alkohol und Chloroform, sehr schwer in Äther und Benzol.

Digitized by Google

1,5-Dimethyltriazol, 

wurde durch Erhitzen der 1,5-Dimethyltriazolcarbonsäure auf 150—205° erhalten und dann überdestilliert. Es bildet eine farblose, in Wasser leicht lösliche Flüssigkeit, welche bei 255° (751 mm Druck) unzersetzt siedet und bei niedriger Temperatur erstarrt; der Schmelzpunkt wurde durch eingesenktes Thermometer bei — 4° gefunden.

0,1760 g gaben 0,3190 CO_2 und 0,1101 H_2O.
0,1212 g „ 45,5 ccm Stickgas bei 19° und 756 mm Druck.

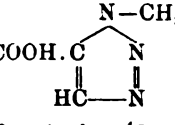
	Ber. für $C_4H_7N_3$	Gef.
C	49,48	49,43
H	7,22	6,95
N	43,3	43,54

Die Base verbindet sich bei 100° mit Jodmethyl zu dem in farblosen, breiten Nadeln krystallisierenden *Jodmethylat*, das gleich dem Chlorhydrat an der Luft sofort zerfließt. Das *Goldsalz* krystallisiert aus heißem Wasser in gelben Nadeln. Schmelzp. 149—150°.

0,2141 g gaben 0,0933 Au.

	Ber. für $C_5H_{10}N_3AuCl_4$	Gef.
Au	43,68	43,57

Das Chlorhydrat wird durch Silberoxyd in eine stark alkalisch reagierende sirupförmige Substanz, vermutlich die Ammoniumbase, übergeführt.

1-Methyltriazol-5-carbonsäure, 

Die Säure entsteht bei der Oxydation des 1,5-Dimethyltriazols mit der dreifachen Menge Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung bei 90°. Aus dem eingeengten und dann angesäuerten Filtrat des Mangan-

Digitized by Google

dioxydniederschlages wurde sie mit Äther ausgeschüttelt und aus warmem Äther umkrystallisiert.

0,1517 g, lufttrocken, gaben 0,2120 CO_2 und 0,0492 H_2O.
0,1192 g gaben 34,3 ccm Stickgas bei 22° und 747 mm Druck.

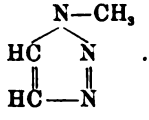
	Ber. für $C_4H_5O_2N_3$	Gef.
C	37,8	38,1
H	3,93	3.6
N	33,07	32,75

Die Säure krystallisiert in farblosen, länglichen Täfelchen vom Zersetzungspunkt 188°, löst sich leicht in Wasser und Alkohol, schwer in Äther, noch schwerer in Benzol und Chloroform.

0,1504 g, lufttrocken, verbrauchten 12 ccm $^n/_{10}$-Natronlauge; ber. 11,84 ccm.

Die neutralisierte Lösung gibt mit Silber-, Quecksilber- und Kupfersalzen krystallinische Fällungen. Die Barium- und Calciumsalze dieser Säure, wie auch der übrigen von uns dargestellten Triazolcarbonsäuren sind in Wasser leicht löslich.

1-Methyltriazol,



Die 1-Methyltriazol-5-carbonsäure spaltet oberhalb ihres Schmelzpunktes die Carboxylgruppe ab unter Bildung von 1-Methyltriazol. Dieses ging bei der Siedepunktsbestimmung, zu der nur 1,4 g Substanz zur Verfügung standen, unzersetzt bei 228° (752 mm) über, erstarrte in der Vorlage und zeigte den Schmelzp. 15—16° (eingesenktes Thermometer). In Wasser und Alkohol ist das Methyltriazol leicht löslich.

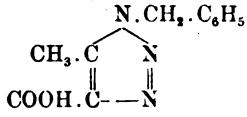
0,1596 g gaben 0,2567 CO_2 uud 0,0835 H_2O.
0,1193 g „ 52,5 ccm Stickgas bei 22° und 755 mm Druck.

	Ber. für $C_3H_5N_3$	Gef.
C	43,4	43,8
H	6,0	5,8
N	50,6	50,52

Digitized by Google

3. Abkömmlinge des 1-Benzyltriazols.

1-Benzyl-5-methyltriazol-carbonsäure,



Äthylester. 7 g Diazoacetessigesteranhydrid werden mit 10 g Benzylamin und 20 g Eisessig 12 Stunden auf 90—100° erhitzt. Beim Eingießen des Produktes in überschüssige, kalte Sodalösung scheidet sich der Ester krystallinisch ab; es wird am besten aus heißem Alkohol umkrystallisiert. Ausbeute 4 g.

0,1233 g gaben 0,2876 CO_2 und 0,0646 H_2O.
0,1189 g „ 16,9 ccm Stickgas bei 12° und 760 mm Druck.

	Ber. für $C_{13}H_{15}O_2N_3$	Gef.
C	63,67	63,61
H	6,12	5,82
N	17,14	17,02

Der Ester schmilzt bei 79—80°, löst sich sehr leicht in Äther, Benzol und konz. Salzsäure, weniger leicht in Alkohol und wird aus seiner Lösung in Salzsäure auf Zusatz von Wasser ausgefällt.

Säure. Sie wurde durch Verseifung des Esters mit Natronlauge hergestellt und krystallisiert aus 50 Tln. kochendem Wasser in großen, farblosen Blättern, die 1 Mol. H_2O enthalten.

0,1264 g, lufttrocken, gaben 0,2603 CO_2 und 0,0605 H_2O.
0,1302 g gaben 20,4 ccm Stickgas bei 13° und 739 mm Druck.
0,2153 g, lufttrocken, gaben im Vakuum 0,0166 g ab.

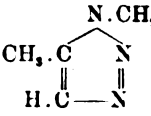
	Ber. für $C_{11}H_{11}O_2N_3 + H_2O$	Gef.
C	56,17	56,16
H	5,53	5,31
N	17,9	18,18
H_2O	7,66	7,7

0,2153 g, lufttrocken, brauchten zur Neutralisation 9,3 ccm $^n/_{10}$-Natronlauge; ber. 9,2 ccm.

Die Säure löst sich leicht in Alkohol und konz. Salzsäure und wird daraus auf Zusatz von Wasser ausgefällt; von Äther, Benzol, Chloroform und namentlich von kaltem Wasser wird sie schwer aufgenommen. Bei ihrer Oxy-

Digitized by Google

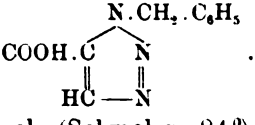
dation mit Kaliumpermanganat entsteht sehr viel Benzoesäure. Die wasserfreie Säure schmilzt bei 168—169° unter Abspaltung von Kohlensäure und gibt dabei das

1-Benzyl-5-methyltriazol, 

Die Base krystallisiert aus 50—60 Tln. heißem Wasser in farblosen, breiten Nadeln, die sich in Alkohol, Äther und verdünnter Salzsäure sehr leicht lösen und bei 84° schmelzen; sie siedet unter geringer Zersetzung bei 325 bis 330° (750 mm).

0,1245 g gaben 0,3179 CO_2 und 0,0686 H_2O.
0,1476 g „ 31,0 ccm Stickgas bei 13° und 747 mm Druck.

	Ber. für $C_{10}H_{11}N_3$	Bef.
C	69,36	69,64
H	6,36	6,12
N	24,3	24,6

1-Benzyltriazol-5-carbonsäure, 

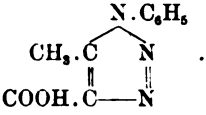
Das Benzylmethyltriazol (Schmelzp. 84°) wird in 2 prozentiger wäßriger Lösung von Kaliumpermanganat bei 65—70° nur sehr langsam oxydiert; es entsteht neben der Benzyltriazolcarbonsäure ziemlich viel Benzoesäure. Das Filtrat des Mangandioxydniederschlages wurde mittelst Äther von wenig unangegriffener Base befreit und dann mit Salzsäure angesäuert, wobei die Säure ausfiel. Aus dem Säuregemenge konnte die Benzoesäure leicht mit Äther oder heißem Benzol entfernt werden.

Die Benzyltriazolcarbonsäure löst sich schwer in Benzol, Chloroform und heißem Wasser, leichter in Alkohol und krystallisiert aus 30 Tln. 50 prozentigem Alkohol in feinen, weißen Nadeln, welche bei raschem Erhitzen bei 196—197° unter Entwicklung von Kohlensäure schmelzen.

0,1239 g, lufttrocken, gaben 0,2701 CO_2 und 0,0471 H_2O.
0,1633 g „ „ 29,7 ccm Stickgas bei 22° und 755 mm Druck.

Digitized by Google

	Ber. für $C_{10}H_9O_2N_3$	Gef.
C	59,1	59,4
H	4,43	4,22
N	20.70	20,94

4. *1-Phenyl-5-methyltriazolcarbonsäure*, 

Äthylester. 8 g Diazoacetessigesterdiazoanhydrid, 7 g Anilin und 12 g Eisessig wurden 24 Stunden auf 85 bis 90° erhitzt, dann in Äther aufgenommen, mit verdünnter Salzsäure und dann mit Natronlauge durchgeschüttelt, um Anilin und Essigsäure zu entfernen. Die ätherische Lösung hinterließ beim Abdunsten ein Öl, das bald erstarrte und aus dem Ester und etwas Acetanilid bestand. Zur Trennung beider wurden die Krystalle mit konz. Salzsäure ausgezogen, daraus der Ester mit Wasser ausgefällt und aus Alkohol umkrystallisiert. Schmelzpunkt 60—61°.

0,1287 g gaben 20,2 ccm Stickgas bei 17° und 757 mm Druck.

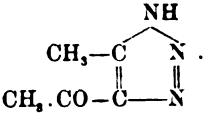
	Ber. für $C_{12}H_{13}O_2N_3$	Gef.
N	18,2	18,4

Der Ester und die durch Verseifung erhaltene Säure (Schmelzp. 148°, Gas) sind bereits von Dimroth[1]) dargestellt worden. Die Säure krystallisiert, wie E. v. Meyer[2]) schon angegeben hat, aus heißem Wasser mit $^1/_2$ Mol Wasser, das im Vakuum, rascher bei 105° entweicht.

0,2639 g, lufttrocken, verloren bei 105° 0,0118 g.

0,1145 g „ gaben 19,9 ccm Stickgas bei 13° und 725 mm Druck.

	Ber. für $C_{10}H_9O_2N_3 + {}^1/_2H_2O$	Gef.
H_2O	4,24	4,47
N	19,90	19,75

5. *4-Acetyl-5-methyltriazol*, 

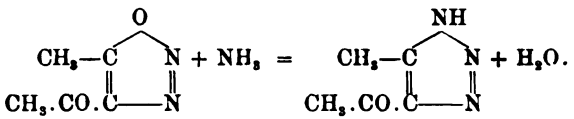
Es wurde bereits erwähnt (S. 38), daß das Diazoanhydrid des Acetylacetons durch Ammoniak in Diazo-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 1032 (1902).

[2]) Journ. prakt. Chem. **78**, 532 (1909).

Digitized by Google

aceton gespalten wird; daneben entsteht auch Acetylmethyltriazol:



Zu seiner Gewinnung läßt man das Diazoanhydrid des Acetylacetons mehrere Stunden mit dem doppelten Gewicht konz. Ammoniak stehen, entfernt das Diazoaceton mit Äther und zieht die etwas eingedampfte und angesäuerte Lösung mit Äther aus. Beim Verdunsten des Äthers hinterbleiben Krystalle, welche auf Ton von anhaftendem Öl befreit werden.

Das Acetylmethyltriazol löst sich ziemlich leicht in Äther, Alkohol und Wasser und krystallisiert aus wenig heißem Wasser in spitzen Nadeln vom Schmelzp. 172°.

0,1900 g gaben 0,3320 CO_2 und 0,0924 H_2O.
0,1010 g „ 29,6 ccm Stickgas bei 15° u. 748 mm Druck.

	Ber. für $C_5H_7ON_3$	Gef.
C	48,0	47,68
H	5,6	5,40
N	33,6	33,70

Es löst sich sehr leicht in kohlensaurem Natrium und fällt beim Ansäuern wieder aus; in seiner wäßrigen Lösung, welche sauer reagiert, erzeugt Silbernitrat einen flockigen Niederschlag des Silbersalzes.

Die sauren Eigenschaften sind bedingt durch die Acetylgruppe; dies steht in Einklang mit der schon früher von mir bei Triazol- und Pyrazolderivaten beobachteten und hervorgehobenen Tatsache: *Der Eintritt von Acyl- oder Estergruppen in derartige Ringe verleiht dem Wasserstoffatom der Imidgruppe sauren Charakter.*

Auf folgender Tabelle finden sich die Siedepunkte und Schmelzpunkte der beschriebenen 1,2,3-Triazole zusammengestellt.

Digitized by Google

Substanz	Siedepunkt	Schmelzpunkt
1-Methyl-1,2,3-triazol	228°	15—16°
1-Äthyl-1,2,3-triazol	238—239°	—
1,5-Dimethyl-1,2,3-triazol . .	255°	−4°
1-Äthyl-5-methyl-1,2,3-triazol .	251°	—
1-Benzyl-5-methyl-1,2,3-triazol	325—330°	84°

II. Verhalten von Diazobenzolimid gegen Anilin und p-Toluidin;

von *L. Wolff.*

In einer früheren Mitteilung[1]) habe ich die Absicht geäußert, die Diazoketone und das ihnen nahestehende Diazobenzolimid einer vergleichenden Untersuchung zu unterziehen.

Im Anschluß an diesbezügliche Versuche mit Cyankalium[2]), welche, wie die Gleichungen

$$R.CO.CH{=}N_2 + HCN = R.CO.CH_2.N{=}N.CN$$

und

$$C_6H_5.N{=}N_2 + HCN = C_6H_5.NH.N{=}N.CN$$

dartun, völlige Übereinstimmung bei den Umsetzungen erkennen lassen, habe ich das Anilin in den Kreis der Untersuchung gezogen.

Anilin wirkt auf Diazoketone und auf Diazobenzolimid nach analogen empirischen Gleichungen ein:

$$\text{I. } C_6H_5.CO.CH{:}N_2 + C_6H_5NH_2 = C_{14}H_{13}ON + 2N$$

und

$$\text{II. } C_6H_5.N{:}N_2 + C_6H_5NH_2 = C_{12}H_{12}N_2 + 2N,$$

doch stehen die Reaktionsprodukte in keiner Beziehung zueinander.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 2374 (1903).

[2]) Diese Annalen **325**, 148 (1902); Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 2374 (1903); diese Abhandlung S. 41.

Digitized by Google

Die nach Gleichung I aus Diazoketonen und Anilin erhältlichen Verbindungen sind, wie in der Abhandlung S. 44 gezeigt wurde, Säureanilide, entstanden infolge molekularer Umlagerung.

Nach Gleichung II bildet sich aus Diazobenzolimid und Anilin eine einsäurige, sekundärtertiäre Base, die ich vorläufig als Dibenzamil bezeichne.

Sie verbindet sich mit Phenylisocyanat nach der Gleichung

$$C_{12}H_{11}N_3 + C_6H_5.CON = C_{19}H_{17}ON_3$$

zu dem Harnstoff, ferner mit Essigsäureanhydrid zu einem Acetylderivat, die bemerkenswerterweise beide außerordentlich leicht in die Komponenten zerlegt werden können.

Die ölige Acetylverbindung geht beim Erhitzen für sich oder in Berührung mit Essigsäureanhydrid in einen krystallinischen Körper über, der zwar die Zusammensetzung des Acetyldibenzamils besitzt, sich aber im Gegensatz zu dem öligen Produkt nicht in die ursprüngliche Base zurückverwandeln läßt. Sein Verhalten gegen Salzsäure, die wasserabspaltend wirkt, führte zu der Annahme, daß das bisher unbekannte Acetyl-o-amidodiphenylamin vorliege, und diese Vermutung bestätigte sich, da die Darstellung desselben Körpers aus o-Amidodiphenylamin und Essigsäureanhydrid gelang. Daraus folgt für das Dibenzamil die *Orthostellung der Stickstoffatome* im Kern.

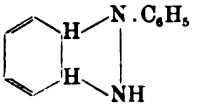
Dementsprechende Resultate wurden auch bei der Benzoylierung des Dibenzamils erhalten; es entsteht Benzoyl-o-amidodiphenylamin, aber daneben noch ein dickes Öl, das mit Salzsäure viel Benzanilid abspaltet.

Unter Berücksichtigung der Tatsache, daß Dibenzamil keine Isonitrilreaktion zeigt, also wohl keine primäre Base ist, kommen vier Formeln[1]) in Betracht, welche den Übergang der Base in o-Amidodiphenylamin erklärlich erscheinen lassen (Wanderung zweier Wasserstoffatome):

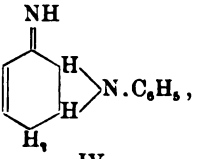
[1]) Die Lage der Doppelbindung im Benzolkern ist willkürlich angenommen.

Digitized by Google

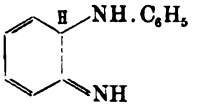
I



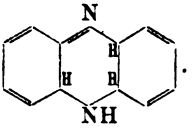
II



III



IV



Formel I schließt sich den bis jetzt bekannten Tatsachen am besten an, enthält aber einen Vierring.

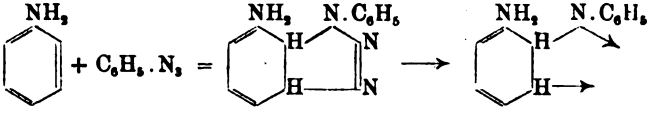
Gegen II spricht die große Beständigkeit der Base gegen kalte konz. Salzsäure oder 50 prozentige Schwefelsäure.

Formel III trägt wohl der Tatsache Rechnung, daß die Base unter verschiedenen Bedingungen Ammoniak oder Anilin abspaltet, steht aber kaum in Einklang mit der Indifferenz der Base gegen Phenylhydrazin bei 120°.

Bezüglich der letzten Formel IV, welche ein Tetrahydrophenazin darstellt, ist zu bemerken, daß die Versuche zur Überführung der Base in Phenazin ergebnislos verliefen.

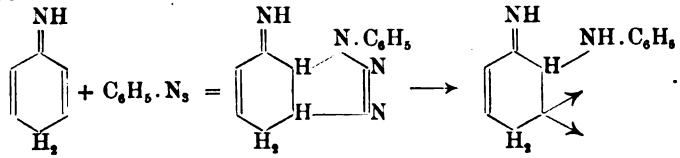
Wie Anilin wirken auch seine Homologen auf Diazobenzolimid ein; isoliert wurde noch die aus p-Toluidin erhältliche Base, welche durch Benzoylierung und darauffolgende Behandlung des öligen Produktes mit Salzsäure in Benz-p-toluidid übergeht. Die Benzoylgruppe tritt also an das dem Toluidin zugehörige Stickstoffatom.

Meine Vorstellungen von dem Reaktionsverlauf gipfeln in der Annahme, daß das Diazobenzolimid sich in erster Phase an eine Doppelbindung des Anilins anlagert, und daß dann in gewaltsamer Reaktion zwei Stickstoffatome abgespalten werden unter Bildung einer Substanz mit freien Valenzen:



Digitized by Google

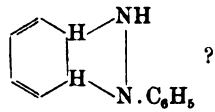
oder



Die Umlagerung dieses Zwischenproduktes in Dibenzamil, entsprechend obigen Konstitutionsformeln, ist ohne weiteres verständlich.

Diese Auffassung bezüglich des Additionsvorganges hat mich zu einem Studium des Verhaltens von Diazobenzolimid gegen ungesättigte Verbindungen geführt und wird durch die dabei erhaltenen Resultate wesentlich gestützt. In der nachfolgenden Abhandlung werde ich den Nachweis bringen, daß in der Tat das Diazobenzolimid mit Olefinabkömmlingen und auch mit Chinonen Additionsprodukte gibt, welche leicht zwei Stickstoffatome abspalten.

Darstellung von Dibenzamil aus Diazobenzolimid und Anilin.



20 g Diazobenzolimid läßt man im Laufe einer Viertelstunde in 20 g auf etwa 150° erhitztes Anilin eintropfen und hält die Lösung noch $^1/_2$ Stunde auf dieser Temperatur; Entwicklung von Stickstoff und etwas Ammoniak macht sich bemerkbar.

Das dunkel gefärbte Öl wird auf Uhrgläsern im Vakuum von unveränderten Materialien befreit und sodann mit verdünnter Salzsäure ausgezogen, wobei harzige Massen zurückbleiben. Die aus der Salzsäure mit Natronlauge gefällte Base wird aus der fünffachen Menge heißem Alkohol oder Benzol umkrystallisiert. Ausbeute nur 2—3 g.

0,2015 g gaben 0,5773 CO_2 und 0,123 H_2O.
0,1712 g „ 23,2 ccm Stickgas bei 14° u. 727 mm Druck.
0,0976 g in 37,4 Benzol: Depression 0,071°.
0,2131 g „ „ „ „ 0,168°.

Digitized by Google

	Ber. für $C_{12}H_{12}N_2$	Gef.
C	78,26	78,13
H	6,50	6,78
N	15,22	15,24
M	184	184; 180

0,2012 g brauchten 11,0 ccm $^n/_{10}$-HCl (Ind. Methylorange); für die einsäurige Base berechnen sich 10,93 ccm.

Die Base bildet farblose Nadeln (Schmelzp. 151°), die sich am Licht gelb färben und in Äther und Benzol ziemlich leicht löslich sind. Keine Eisenchloridreaktion.

Sie reagiert sehr schwach basisch, reduziert weder Fehlingsche Lösung noch ammoniakalische Silberlösung, wird aber von Permanganat leicht angegriffen. Bei der Destillation geht ein Teil unverändert über und es entsteht neben kohligen Massen ein stark riechendes Öl.

Kalte konz. Salzsäure, 50 prozentige Schwefelsäure, oder kochender Eisessig sind ohne Einwirkung, bei anhaltendem Kochen von 20 prozentiger Salzsäure tritt langsam Verharzung ein.

Benzaldehyd oder Phenylhydrazin wirken bei 120° kaum ein. Natrium und Alkohol führen die Base unter Abspaltung von Ammoniak in eine stark riechende ölige Verbindung über.

Brom oder Jod veranlassen unter lebhafter Einwirkung die Bildung von harzigen Produkten, desgleichen schmelzender Schwefel, wobei Ammoniak und Schwefelwasserstoff auftreten.

Salpetersäure wirkt in schwefelsaurer Lösung nur sehr langsam ein.

Die Base gibt keine ausgesprochene Isonitrilreaktion; der Geruch nach Carbylamin tritt nur äußerst schwach auf, desgleichen, wenn die Base mit alkoholischem Kali allein erwärmt wird; dabei bildet sich etwas Anilin.

Goldsalz, $C_{12}H_{12}N_2.HAuCl_4$. Das krystallinische Hydrochlorat ist in Wasser und Alkohol leicht löslich und liefert mit Goldchlorid ein Salz, das aus heißer 20 prozentiger Salzsäure in gelben Prismen krystallisiert. Schmelzp. 148° unter Gasentwicklung.

Digitized by Google

0,1365 g gaben 0,0515 Au.

	Ber. für $C_{13}H_{12}N_2.HAuCl_4$	Gef.
Au	37,62	37,72

Beim Kochen mit Wasser zersetzt es sich unter Abscheidung von Gold.

Harnstoffderivat, $C_{19}H_{17}ON_3$.

Molekulare Mengen der Base und Phenylisocyanat wirken bei gewöhnlicher Temperatur leicht aufeinander ein. Das krystallinische Reaktionsprodukt wurde mit Äther ausgewaschen und durch Umkrystallisieren aus Benzol-Ligroin in Form glasglänzender Prismen vom Schmelzp. 127—128° erhalten.

0,1510 g gaben 0,4164 CO_2 und 0,0801 H_2O.
0,1271 g „ 15,7 ccm Stickgas bei 20° u. 751 ccm Druck.

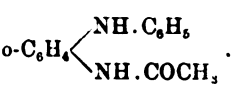
	Ber. für $C_{19}H_{17}ON_3$	Gef.
C	75,19	75,21
H	5,65	5,93
N	13,8	13,93

Leicht löslich in Chloroform und heißem Benzol, schwer in Äther, Ligroin und Salzsäure.

Die Verbindung wird auffallend leicht in die Komponenten gespalten; so genügt nach Versuchen von Hrn. Kolasius kalter Alkohol, um die Zersetzung in die ursprüngliche Base und Phenylurethan zu veranlassen. Kochender Alkohol oder Salzsäure wirken sehr rasch in gleichem Sinne.

Derselbe Harnstoff entsteht auch bei Verwendung von überschüssigem Cyanat bei 100°.

Verhalten des Dibenzamils gegen Essigsäureanhydrid.



Wenn man die Base mit dem gleichen Gewicht Essigsäureanhydrid einige Stunden stehen läßt und die Lösung dann im Vakuum über Kalk rasch von Essigsäureanhydrid befreit, so resultiert ein dickes, nicht völlig einheitliches Öl; dieses enthält zufolge seiner Reaktionen sicher ein Acetylprodukt der Base:

Digitized by Google

Die in ätherischer Lösung mit eiskalter Natronlauge geschüttelte, von Anhydrid völlig befreite Verbindung liefert beim Kochen mit Alkohol neben Essigester die ursprüngliche Base zurück, verhält sich also bezüglich der leicht erfolgenden Spaltung analog dem Harnstoffderivat. Verdünnte Salzsäure wirkt in gleicher Weise. Beim Erhitzen für sich geht die Acetylverbindung in Acet-o-amidodiphenylamin über, das besser durch mehrtägige Einwirkung des Anhydrids, rascher in der Wärme, zu erhalten ist.

Zur Darstellung des *Acet-o-amidodiphenylamins* wurden gleiche Teile Base und Essigsäureanhydrid 5 Minuten im kochenden Wasser erhitzt und dann in ätherischer Lösung mit verdünnter Salzsäure durchgeschüttelt. Beim Verdunsten des Äthers bleibt die Verbindung zurück, während in die Salzsäure etwas unveränderte Base und das unten beschriebene Phenylmethylbenzimidazol geht.

Das Acetylamidodiphenylamin krystallisiert aus heißem verdünnten Alkohol in weißen Nadeln, die bei 121° schmelzen, sich in heißem Alkohol und Benzol leicht, weniger in Äther und schwer in Wasser lösen.

0,1076 g gaben 0,2950 CO_2 und 0,0573 H_2O.
0,1564 g „ 17,2 ccm Stickgas bei 23° u. 750 mm Druck.

	Ber. für $C_{14}H_{14}ON_2$	Gef.
C	74,34	74,58
H	6,19	5,96
N	12,39	12,52

Dieselbe Verbindung wird gewonnen, wenn man 2 Tle. o-Amidodiphenylamin rasch in 3 Tle. Essigsäureanhydrid einträgt.

Es verliert beim Kochen mit alkoholischer Natronlauge oder unter dem Einfluß kalter Salzsäure 1 Mol. Wasser und geht über in

μ-Methylphenylbenzimidazol, $C_6H_4\begin{cases} N.C_6H_5 \\ \diagup\!\!\diagdown \\ N \end{cases}\!\!>C-CH_3$,

das aus der salzsauren Lösung auf Zusatz von Soda leicht ölig ausfällt und aus warmem Ligroin in großen,

Digitized by Google

farblosen Prismen herauskommt. Schmelzp. 72—73°. In Wasser schwer, in den übrigen Solvenzien leicht löslich.

0,1527 g gaben 0,4527 CO_2 und 0,0793 H_2O.
0,1460 g „ 17,0 ccm Stickgas bei 12° und 751 mm Druck.

	Ber. für $C_{14}H_{12}N_2$	Gef.
C	80,77	80,85
H	5,77	5,80
N	13,46	13,76

Das *Hydrochlorid* enthält nach Versuchen des Hrn. R. Grün 2 Mol. Wasser und krystallisiert aus Salzsäure in dicken, in Wasser und Alkohol leicht löslichen Prismen.

0,1272 g verloren bei 105° 0,0168 g und gaben 0,064 AgCl.

	Ber. für $C_{14}H_{12}N_2.HCl + 2H_2O$.	Gef.
H_2O	12,83	13,20
Cl	12,65	12,42

Bei der Benzoylierung der Base bei Gegenwart von Natronlauge entstehen nach den Gleichungen:

$$C_{14}H_{12}N_2 + C_6H_5.COCl + NaOH = C_{21}H_{18}O_2N_2 + NaCl,$$

$$C_{14}H_{12}N_2 + 2C_6H_5.COCl + 2NaOH = C_{28}H_{20}O_2N_2 + 2NaCl + 2H_2O,$$

zwei Verbindungen, welche bei 122° bzw. 165° schmelzen. Ich werde in einer späteren Abhandlung darauf zurückkommen.

Benzoylierung des Dibenzamils.

4 g Base, welche in 44 ccm 10 prozentiger Natronlauge suspendiert waren, wurden mit 7 g Benzoylchlorid unter Abkühlung tüchtig geschüttelt. Es entstand eine zähe Masse (7 g), die bei der Behandlung mit Äther 1,4 g Krystalle vom Schmelzp. 136° (siehe unten) abschied. Beim Verdunsten der ätherischen Lösung hinterblieb ein dickes, braunes Öl, das nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte und in alkoholischer Lösung auf Zusatz einiger Tropfen konz. Salzsäure 1,5-g Benzanilid (Schmelzpunkt 161°; gef. N = 7,3 Proz.) ausfallen ließ. Die alkoholische Mutterlauge hiervon enthält Benzoesäureester, Salmiak und eine sehr kleine Menge eines bei 182° schmelzenden Körpers.

Die oben erwähnte bei 136° schmelzende Substanz erwies sich als

Digitized by Google

Benzoyl-o-amidodiphenylamin,

$C_6H_5.CO.NH—C_6H_4—NH.C_6H_5$,

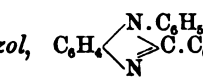
das in einfacher Weise durch Schütteln von o-Amidodiphenylamin mit Benzoylchlorid und Natronlauge erhalten werden kann.

0,1429 g gaben 0,4145 CO_2 und 0,0729 H_2O.
0,1500 g „ 12,7 ccm Stickgas bei 14° und 744 mm Druck.

	Ber. für $C_{19}H_{16}ON_2$	Gef.
C	79,2	79,1
H	5,55	5,70
N	9,70	9,85

Die Verbindung krystallisiert aus heißem Alkohol in weißen Nadeln vom Schmelzp. 136°, löst sich leicht in Chloroform und heißem Alkohol, weniger in Äther, nicht in verdünnter Salzsäure.

Beim Erwärmen ihrer alkoholischen Lösung mit Salzsäure liefert sie

Diphenylbenzimidazol,  ,

in Form des in Salzsäure ziemlich schwer löslichen Hydrochlorids, das in Nadeln krystallisiert, bei 260° unter Gasentwicklung schmilzt und durch heißes Wasser hydrolisiert wird.

Die freie Anhydrobase[1]) kommt aus heißem verdünnten Alkohol in Nadeln vom Schmelzp. 111°, löst sich leicht in Alkohol, weniger in Äther, schwer in Wasser.

0,1241 g gaben 0,3854 CO_2 und 0,0597 H_2O.
0,1344 g „ 12,4 ccm Stickgas bei 16° und 750 mm Druck.

	Ber. für $C_{19}H_{14}N_2$	Gef.
C	84,44	84,68
H	5,18	5,34
N	10,37	10,75

Methyldibenzamil aus p-Toluidin und Diazobenzolimid.

(Bearbeitet von *F. Kolasius.*)

In auf 140° erhitztes p-Toluidin läßt man die gleiche Menge Diazobenzolimid eintropfen und hält das Gemisch

[1]) Das Diphenylbenzimidazol wurde von Biehringer und A. Busch irrtümlicherweise für Benzoyl-o-amidodiphenylamin gehalten. Ber. d. d. chem. Ges. 35, 1970 (1902).

Digitized by Google

eine Stunde auf 150°. Aus dem dunkel gefärbten Reaktionsprodukt treibt man mit Wasserdämpfen p-Toluidin und Diazobenzolimid ab, löst den Rückstand in verdünnter Salzsäure, filtriert und fällt die Base durch tropfenweisen Zusatz von Natronlauge aus der Salzsäure aus; die ersten Fällungen enthalten viel harzige Bestandteile. Aus heißem verdünnten Alkohol krystallisiert die Base in farblosen Nadeln, welche bei 116° schmelzen, sich in Alkohol und Säuren leicht, schwer in Wasser lösen. 10 g Toluidin gaben 1 g Base.

0,1502 g gaben 0,4340 CO_2 und 0,0950 H_2O.
0,1062 g „ 12,8 ccm Stickgas bei 15° und 740 mm Druck.

	Ber. für $C_{13}H_{14}N_2$	Gef.
C	78,71	78,80
H	7,12	7,07
N	14,17	13,91

Beim Schütteln der Base mit Benzoylchlorid und Natronlauge bildet sich eine zähe, braune Masse, die in alkoholischer Lösung durch Salzsäure in Benz-p-toluidid vom Schmelzp. 157° zersetzt wird. Benzanilid wurde nicht aufgefunden.

III. Anlagerung von Diazobenzolimid an Chinone;

von *Ludwig Wolff*.

[Erste Abhandlung.]

1,2,3-Triazolabkömmlinge aus Diazobenzolimid und p-Benzochinon.

In der voranstehenden Abhandlung wurde zur Erklärung der Umsetzung zwischen Diazobenzolimid und Anilin:

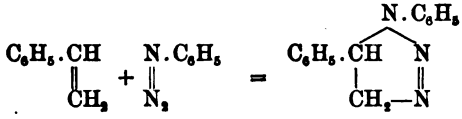
$$C_6H_5N_3 + C_6H_5.NH_2 = C_{12}H_{12}N_2 + 2N$$

Digitized by Google

angenommen, daß eine Addition beider Stoffe der Abspaltung von Stickstoff vorangehe. Diese Meinung ließ mich die Frage experimentell prüfen, ob überhaupt Diazobenzolimid sich an Verbindungen mit Doppelbindung anzulagern vermag. Dies trifft nun, wie ich fand, ganz allgemein zu.

Derartige monomolekulare Additionsprodukte wurden dargestellt aus Styrol ($C_{14}H_{13}N_3$, weiße Nadeln, Schmelzpunkt 128°), aus Trimethyläthylen ($C_{11}H_{15}N_3$, Öl, Siedepunkt 100° bei 0,5 mm), aus Fumarsäureäthylester ($C_{14}H_{17}O_4N_3$, flüssig), aus Fumarsäuremethylester ($C_{12}H_{13}O_4N_3$, Schmelzp. 54°) u. a.

Sehr eingehend untersucht wurde das Styroladditionsprodukt, dessen Konstitution mit Sicherheit festgesetzt werden konnte:



Es erscheint wahrscheinlich, daß auch in anderen Fällen die Hydro-1,2,3-triazole primär auftreten. Diese Hydrotriazole verdanken ihre große Reaktionsfähigkeit dem Bestreben, unter verschiedenartigen Bedingungen 2 At. Stickstoff abzuspalten, wobei sie vielleicht vorübergehend Diazoverbindungen bilden, und man erhält deshalb bisweilen an Stelle der primären Kondensationsprodukte oder neben ihnen die stickstoffärmeren Stoffe. Mit der Abgabe des Stickstoffs gehen häufig molekulare Umlagerungen einher, oder es kommt ein zweites Molekül der ungesättigten Verbindung zur Wirkung, wie es beim Zimtester der Fall ist:

$$2\,C_{11}H_{12}O_2 + C_6H_5N_3 = 2\,N + C_{28}H_{29}O_4N \text{ (Schmelzp. 139°).}$$

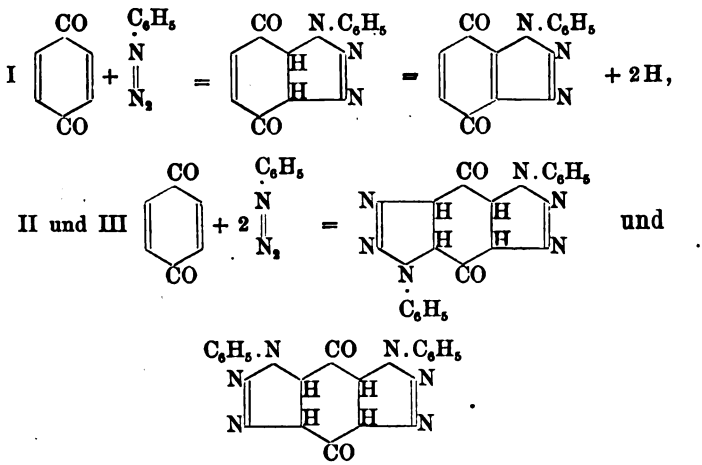
Der entsprechende Körper $C_{22}H_{29}O_8N$ aus Fumarsäureäthylester schmilzt bei 72°.

Ich werde demnächst über diese Arbeiten, an denen sich die Herren W. Mecklenburg und O. Rasch beteiligt haben, eingehend berichten.

Digitized by Google

Bei den **Chinonen**, die sich, gleich den Olefinen, mit Diazobenzolimid verbinden, liegen die Verhältnisse insofern interessant, als hier an Stelle der *Hydro*triazole die entsprechenden *1,2,3-Triazole* auftreten, welche sich in bekannte Triazolabkömmlinge überführen lassen. Daraus ergibt sich ein weiterer Beweis für die Konstitution der primären Kondensationsprodukte als Hydrotriazole, die durch das Chinon zu Triazolen oxydiert werden; dementsprechend entsteht viel Hydrochinon oder Chinhydron.

Die Umsetzung des *p-Benzochinons* mit Diazobenzolimid, die in dieser Abhandlung besprochen werden soll, führt zu vier Verbindungen, je nachdem ein oder zwei Mol. Diazobenzolimid auf ein Mol. Chinon wirken:



Von den nach II und III entstehenden Tetrahydrotriazolen wird nur ein kleiner Teil durch das Chinon zu den entsprechenden Triazolen oxydiert, der größte Teil geht unter Abgabe von Stickstoff nach der Gleichung:

$$\text{IV.}\quad C_{18}H_{14}O_2N_6 = C_{18}H_{14}O_2N_4 + 2N,$$

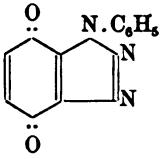
in eine gelbe Verbindung über, deren Konstitution bisher nicht einwandfrei bestimmt werden konnte.

Die nach den Gleichungen I—III entstehenden Tri-

Digitized by Google

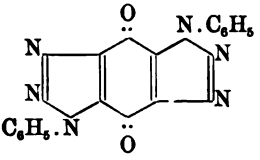
azolderivate haben, wie aus den Versuchen[1]) hervorgeht, folgende Konstitution:

I



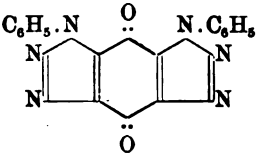
Phenylazimido-chinon, Schmelzp. 180°; gelb

II



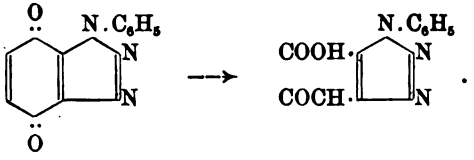
α-Diphenylbisazimido-chinon, Schmelzp. 340°; farblos

III



β-Diphenylbisazimido-chinon, Schmelzp. 280°; gelb

I. *Phenylazimidochinon* läßt sich durch Oxydation in die bekannte Phenyltriazoldicarbonsäure überführen:



Es zeigt durchaus das Verhalten der Chinone:

a) Bei der Reduktion entsteht das Hydrochinon, das bei der Oxydation leicht das Chinon zurückbildet.

b) Mit Anilin gibt es die Anilverbindung, welche unter dem Einfluß von Natronlauge sich in das Oxychinon umwandelt.

c) Das Monosemicarbazon geht beim *Kochen mit Natronlauge* in Phenylazimidophenol über, d. h. es wird ein Sauerstoffatom des Chinons gegen 2 At. Wasserstoff ausgetauscht.

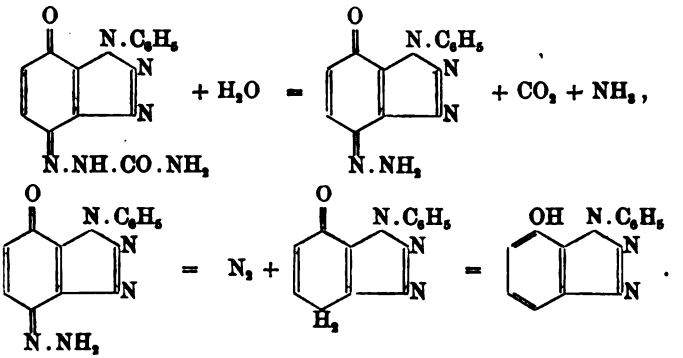
Diese Umsetzung, welche schon früher von Thiele und Barlow[2]) bei Chinon- und Naphthochinonsemicarbazonen beobachtet wurde, gab Veranlassung zu Versuchen, welche in der nachfolgenden Abhandlung beschrieben sind und den Reaktionsverlauf klar stellen: die

[1]) Sie geben keinen Anhalt für die Annahme, daß Diazoverbindungen vorliegen.

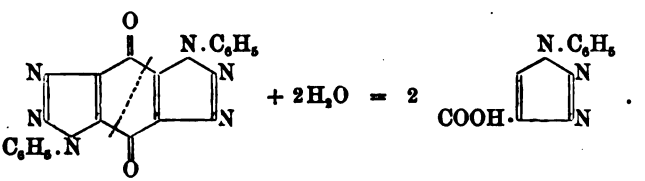
[2]) Diese Annalen **302**, 311 (1898).

Digitized by Google

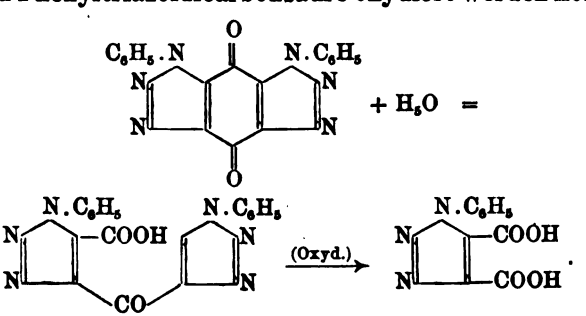
Semicarbazone gehen in die Hydrazone über, welche dann 2 At. Stickstoff abspalten.



II. Das farblose *α-Diphenylbisazimidochinon* wird durch warme Natronlauge quantitativ in 2 Mol. 1-Phenyltriazol-4-carbonsäure gespalten; die Aufspaltung erfolgt also an den *α*-Kohlenstoffatomen der Triazolringe:



III. Das gelbe *β-Diphenylbisazimidochinon* läßt sich dagegen mittelst Natronlauge nur an *einem α*-Kohlenstoffatom des Triazolringes aufspalten und geht dabei in eine Säure über, welche als Ketonsäure charakterisiert und zu Phenyltriazoldicarbonsäure oxydiert werden konnte.



Digitized by Google

Die Farbdifferenz der beiden Diphenylbisazimidochinone hat mich anfänglich an der Richtigkeit der angegebenen Zusammensetzung zweifeln lassen, zumal die hochschmelzende Verbindung schwer zu reinigen ist, lebhaft verbrennt und der Schmelzpunkt keinen Anhalt für die Reinheit gewährt.

Die von Hrn. Grau sehr sorgfältig ausgeführten Analysen und der glatt verlaufende Spaltprozeß lassen aber die Isomerie beider Stoffe als sicher begründet erscheinen. Die Annahme, die Farbdifferenz sei durch Polymerie oder verschiedenartige Bindungsverhältnisse der Sauerstoffatome bedingt, ist wenig wahrscheinlich. Man wird also die Verbindungen jener kleinen Gruppe geometrisch isomerer Äthylenverbindungen zurechnen, von denen die hochschmelzenden Transformen farblos, die niedriger schmelzenden Formen gefärbt sind. Da der Chinonring ein starres Gebilde ist und als solches den doppelt gebundenen Kohlenstoffatomen der Äthylenreihe entspricht, so kann man auch die Verbindungen als cis-trans-isomer betrachten.

Experimenteller Teil;

von *L. Wolff* und *G. K. Grau.*

Darstellung der Azimidochinone.

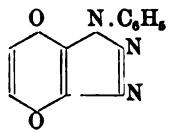
20 g Benzochinon und 20 g Diazobenzolimid (ungefähr molekulare Mengen) werden in 50 ccm Benzol gelöst und 24 Stunden auf 60—65° im Wasserbad erwärmt. Es entwickelt sich langsam Stickstoff, und nach Verlauf von 2—3 Stunden beginnt ein gelbgrüner, mit Chinhydronkrystallen untermischter Körper auszufallen. Nach beendeter Umsetzung wird die Benzolmutterlauge scharf abgesaugt, etwas nachgewaschen und möglichst rasch verdunstet, wobei eine braune Masse zurückbleibt, der man mit Äther schmierige Produkte entzieht. Beim Umkrystallisieren des in Äther ungelösten Teiles aus warmem Aceton wird das *Phenylazimidochinon* (Schmelzp. 180°) rein erhalten (1,5 g). Etwas besser ist die Ausbeute an

Digitized by Google

dieser Verbindung, wenn man auf 10 g Chinon nur 6 g Diazobenzolimid verwendet.

Der in Benzol unlöslichen Krystallmasse entzieht man mittelst 50 ccm heißem Aceton das *β-Diphenylbisazimidochinon* (Schmelzp. 280°), das zur Entfernung des Chinhydrons mit Wasser ausgekocht wird. Ausbeute 2 g.

Aus dem von Aceton ungelösten Teile wird mit viel heißem Benzol der bei 157° schmelzende Körper $C_{18}H_{14}O_2N_4$ (8—9 g) extrahiert, wobei das äußerst schwer lösliche *α-Diphenylbisazimidochinon* zurückbleibt; seine Ausbeute beträgt etwa 2 g.

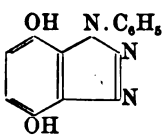
I. 1-Phenylazimidochinon, 

Die Verbindung krystallisiert aus heißem Aceton in goldgelben, glänzenden Blättchen, die bei 174° zu sintern beginnen und, je nach dem Erhitzen, bei 180—184° unter Gasentwicklung schmelzen. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Chloroform, leichter in heißem Aceton und Benzol.

I. 0,1317 g gaben 0,3101 CO_2 und 0,0392 H_2O.
II. 0,1278 g „ 0,3002 CO_2 „ 0,0377 H_2O.
0,1168 g „ 19,2 ccm Stickgas bei 19° u. 745 mm Druck.

	Ber. für $C_{12}H_7O_2N_3$	Gef. I	Gef. II
C	64,00	64,22	64,07
H	3,11	3,33	3,30
N	18,67	18,84	—

In Natronlauge oder heißer Sodalösung löst es sich mit brauner Farbe unter Bildung amorpher, leicht verharzender Stoffe auf. Es verbindet sich mit Chlorwasserstoff in Eisessiglösung.

Phenylazimidohydrochinon, 

Die Lösung des Chinons in 40 Tln. heißer verdünnter Essigsäure wird mit Zinkstaub zersetzt, bis sie farblos

Digitized by Google

geworden ist. Das Hydrochinon fällt dann auf Zusatz von Wasser aus und wird unter Luftabschluß aus 200 Tln. kochendem Wasser umkrystallisiert. Es bildet farblose Nadeln, die 1 Mol. Wasser enthalten, bei 203° unter Gasentwicklung schmelzen und an der Luft durch Oxydation rasch grau werden.

0,1208 g, lufttrocken, gaben 0,2602 CO_2 und 0,0497 H_2O.
0,1096 g verloren im Vakuum 0,0079 g und gaben 16,2 ccm Stickgas bei 15° und 748 mm Druck.

Ber. für $C_{12}H_9O_2N_3 + H_2O$		Gef.
C	58,77	58,74
H	4,49	4,60
N	17,15	17,24
H_2O	7,34	7,21

Schwer löslich in Äther und Chloroform, leichter in Alkohol. Kalte Sodalösung oder Natronlauge nehmen das Hydrochinon mit brauner Farbe auf und scheiden es auf Zusatz von Säure unverändert ab. Beim Kochen mit Natronlauge wird es zersetzt.

Durch Kaliumdichromat in Eisessiglösung wird es sehr leicht in das Chinon (Schmelzp. 180°) zurückverwandelt.

Oxydation des Phenylazimidochinons zu 1-Phenyltriazol-4,5-dicarbonsäure.

Das Chinon löst sich beim Schütteln mit der 30 fachen Menge einer 4,7 prozentigen Natriumhypobromitlösung unter vorübergehender Braunfärbung auf, und es scheidet sich wenig Öl ab, das seinem Geruch nach Bromoform sein dürfte. Beim Ansäuern fällt die von Michael[1]) entdeckte, von Zincke[2]) und Dimroth[3]) ebenfalls untersuchte 1-Phenyltriazol-4,5-dicarbonsäure aus. Sie krystallisiert aus heißem Wasser in Nadeln, die 1 Mol. Wasser enthalten, schmilzt bei 148° und zerfällt dabei in Phenyltriazol (Schmelzp. 56°).

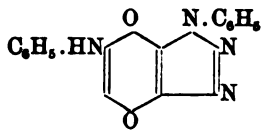
[1]) Am. chem. Journ. **20**, 383 (1898).
[2]) Diese Annalen **313**, 292 (1901).
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 1036 (1902).

Digitized by Google

0,1541 g, lufttrocken, verloren bei 105° 0,0112 g.
0,1034 g, wasserfrei, gaben 16,2 ccm Stickgas bei 13° und 743 mm Druck.

	Ber. für $C_{10}H_7O_4N_3 + H_2O$	Ber. für $C_{10}H_7O_4N_3$	Gef.
H_2O	7,17	—	7,27
N	—	18,02	18,28

Anilidophenylazimidochinon,



Phenylazimidochinon, das in Alkohol suspendiert ist, löst sich nach Zugabe von Anilin ($1\frac{1}{2}$ Mol.) beim Erwärmen bald auf, und es fällt dann das Anilidophenylazimidochinon aus der tiefroten Lösung aus. Die Mutterlauge liefert beim Stehen an der Luft noch erhebliche Mengen derselben Verbindung in dem Maße, wie das gleichzeitig entstandene Hydrochinon sich zu Chinon oxydiert, das sich wieder mit Anilin umsetzt.

Die Anilidoverbindung krystallisiert aus einer Mischung von Chloroform und Alkohol in rotbraunen, verfilzten Nadeln, die bei 235° unter Gasentwicklung schmelzen, sich in Äther und konz. Salzsäure kaum lösen, von Alkohol schwer, von Chloroform leichter aufgenommen werden.

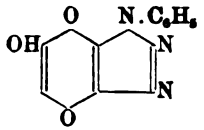
0,1202 g gaben 0,3009 CO_2 und 0,0428 H_2O.
0,1284 g „ 19,8 ccm Stickgas bei 14° und 741 mm Druck.

	Ber. für $C_{16}H_{12}O_2N_4$	Gef.
C	68,35	68,27
H	3,79	3,98
N	17,72	17,88

Das Anilidochinon geht, in Alkohol suspendiert, auf Zusatz von Natronlauge in ein violettes Salz über, das schon durch Wasser in das ursprüngliche Anilid zersetzt wird.

Digitized by Google

Phenylazimidooxychinon,



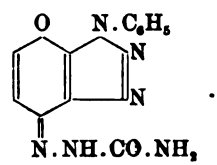
Das Anilidophenylazimidochinon löst sich in warmer 2 prozentiger Natronlauge mit roter Farbe auf und spaltet dabei Anilin ab. Beim Ansäuern fällt ein Teil der entstandenen Oxyverbindung aus, den Rest entzieht man mit Äther der Lösung. Aus kochendem Wasser, dem einige Tropfen Salzsäure zugesetzt sind, krystallisiert die Verbindung in gelben Nädelchen, die 1 Mol. Wasser enthalten, sich in Äther und Alkohol ziemlich leicht lösen und von etwa 100 Tln. kochenden Wassers aufgenommen werden. Wasserfrei beginnt sie bei 140° zu sintern und schmilzt bei etwa 165—168° unter Zersetzung.

0,1058 g, wasserfrei, gaben 0,2313 CO_2 und 0,0303 H_2O.
0,1204 g, „ „ 17,4 ccm Stickgas bei 11° und 759 mm Druck.
0,1152 g, lufttrocken, verloren im Vakuum 0,0080 g.

	Ber. für $C_{12}H_7O_3N_3$	Ber. für $C_{12}H_7O_3N_3 + H_2O$	Gef.
C	59,75	—	59,64
H	2,90	—	3,20
N	17,42	—	17,35
H_2O	—	6,95	6,93

Die Verbindung löst sich in warmer Natronlauge mit roter Farbe auf; setzt man zu dieser Lösung einige Tropfen Alkohol, so tritt nach längerem Stehen, rascher beim Erwärmen der Flüssigkeit eine intensiv grüne Fluorescenz auf, die beim Ansäuern verschwindet.

Semicarbazon des Phenylazimidochinons,



Diese Verbindung fällt aus der heißen Eisessiglösung des Chinons auf Zusatz einer konz. wäßrigen Lösung

Digitized by Google

von salzsaurem Semicarbazid ($1^1/_2$ Mol.) aus. Sie löst sich in den gebräuchlichen Solvenzien sehr schwer und kann aus viel heißem Methylalkohol oder Eisessig umkrystallisiert werden. Hellbraune Nädelchen, die bei 247—248° unter Gasentwicklung schmelzen und mit Natronlauge ein schwer lösliches, rotes Natriumsalz geben, aus dem Säuren das Semicarbazon regenerieren.

0,1182 g gaben 0,2401 CO_2 und 0,0372 H_2O.
0,1135 g „ 29,1 ccm Stickgas bei 14° und 746 mm Druck.

	Ber. für $C_{13}H_{10}O_3N_6$	Gef.
C	55,32	55,40
H	3,54	3,52
N	29,78	29,93

Verhalten des Semicarbazons gegen Natronlauge.

Phenylazimidophenol,

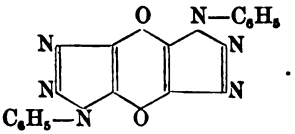
Dieses Phenol entsteht neben Ammoniak, Kohlensäure und Stickstoff, wenn man das Semicarbazon des Phenylazimidochinons mehrere Stunden mit 3 prozentiger Natronlauge kocht, bis die anfangs rote Lösung eine gelbe Farbe angenommen hat. Beim Ansäuern fällt es aus und kommt aus heißem verdünnten Alkohol in fast farblosen Nadeln vom Schmelzp. 234° heraus.

0,1318 g gaben 0,3301 CO_2 und 0,0515 H_2O.
0,1175 g „ 20,2 ccm Stickgas bei 13° und 743 mm Druck.

	Ber. für $C_{12}H_9ON_3$	Gef.
C	68,24	68,31
H	4,26	4,37
N	19,90	20,06

Das Phenol gibt keine Eisenchloridreaktion, löst sich in Natronlauge und in warmem Alkohol; auch von viel konz. Salzsäure wird es aufgenommen und daraus beim Verdünnen mit Wasser wieder unverändert abgeschieden.

Digitized by Google

II. α-Diphenylbisazimidochinon, 

Diese in allen Solvenzien außerordentlich schwer lösliche Verbindung wurde aus kochendem Benzoesäureester umkrystallisiert und in farblosen Täfelchen erhalten, welche sich bei 320° bräunen und bei etwa 340° aufschäumen. Die Analyse erfordert Sorgfalt, weil infolge der lebhaften Zersetzung die Werte für H_2O leicht zu hoch, für CO_2 zu niedrig ausfallen.

I. 0,1310 g gaben 0,3041 CO_2 und 0,0368 H_2O.
II. 0,1222 g „ 0,2819 CO_2 „ 0,0346 H_2O.
0,1037 g „ 22,0 Stickgas bei 15° und 748 mm Druck

	Ber. für $C_{18}H_{10}O_2N_6$	Gef. I	Gef. II
C	63,16	63,31	62,92
H	2,92	3,14	3,17
N	24,56	24,74	—

Die Verbindung verpufft beim Erhitzen, krystallisiert aus siedendem Anilin in farblosen Blättchen und wird von konz. Salzsäure oder kalter Natronlauge nicht angegriffen. Wegen der Schwerlöslichkeit der Substanz mußte auf die Bestimmung des Molekulargewichts verzichtet werden.

Heiße 5 prozentige Natronlauge löst die Verbindung auf und spaltet sie ganz glatt in 2 Mol. der von Dimroth[1]) dargestellten 1-Phenyltriazol-4-carbonsäure.

Aus 5 g Chinon, welche durch 35 ccm warmer 5 prozentiger Natronlauge in Lösung gebracht worden waren, wurden 5,7 g rohe Säure erhalten, die nach dem Umkrystallisieren aus heißem Wasser und Aufarbeitung der Mutterlaugen 4,6 g völlig einheitliche reine Säure lieferten. Sie krystallisiert aus heißem Wasser in feinen Nadeln mit $^1/_2$ Mol. Wasser, das im Vakuum sehr langsam, bei 105° rasch entweicht.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **30**, 1036 (1897).

Digitized by Google

0,1410 g gaben 0,2820 CO_2 und 0,0517 H_2O.
0,1443 g „ 20,6 ccm Stickgas bei 18° und 752 mm Druck.
0,1390 g verloren bei 105° 0,0067 g.

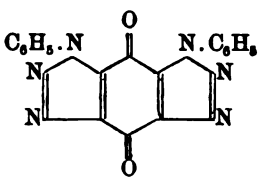
	Ber. für $C_9H_7O_2N_3 + {}^1/_2 H_2O$	Gef.
C	54,54	54,55
H	4,04	4,10
N	21,21	20,92
H_2O	4,55	4,82

Die isomere Phenyltriazol-5-carbonsäure entsteht nicht.

Die wasserfreie Säure schmilzt bei 151° und zerfällt dabei in Phenyltriazol (Schmelzp. 56°).

Verwendet man zur Zersetzung des Chinons alkoholisches Natron (1 Mol.), so wird eine bei 195° unter Zersetzung schmelzende Säure erhalten, welche wohl die durch *ein*malige Aufspaltung des Chinonringes entstehende Ketonsäure ist; sie geht mit Natronlauge ebenfalls in Phenyltriazolcarbonsäure über.

III. β-Diphenylbisazimidochinon,



,

Dieses Chinon krystallisiert aus einer warmen Lösung von 2 Tln. Aceton und 1 Tl. Benzol in eigelben Nadeln, die, je nach der Art des Erhitzens, bei 280 bis 285° unter Gasentwicklung schmelzen.

0,1217 g gaben 0,2820 CO_2 und 0,0319 H_2O.
0,1199 g „ 25,6 ccm Stickgas bei 21° und 750 mm Druck.

	Ber. für $C_{18}H_{10}O_2N_6$	Gef.
C	63,16	63,20
H	2,92	2,93
N	24,56	24,47

Das Chinon verpufft beim Erhitzen und löst sich nur in warmem Aceton leicht auf; Natronlauge führt es in die Carbonsäure des Diphenylditriazolketons über.

Digitized by Google

Beim Erwärmen mit Anilin gibt es eine sehr unbeständige, blauschwarze Doppelverbindung, welche beim Erhitzen oder in Berührung mit Lösungsmitteln in die Komponenten zerfällt.

Monosemicarbazon des β-Diphenylbisazimidochinons.

Die Lösung von 2 g Chinon in 60 ccm Eisessig wurde mit 1 g Semicarbazidchlorhydrat, in wenig Wasser aufgenommen, eine Stunde erwärmt und dann mit Wasser versetzt, wobei das Semicarbazon ausfiel. Es löst sich ziemlich leicht in Chloroform und Eisessig und krystallisiert in gelben Nadeln, welche bei etwa 265° unter lebhafter Gasentwicklung schmelzen.

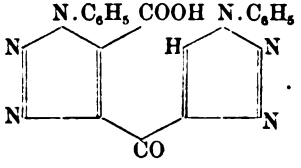
0,2725 g verloren im Vakuum 0,0119 g.
0,1447 g, (lufttrocken), gaben 0,2890 CO_2 und 0,0491 H_2O.
0,1269 g, „ , „ 33,2 ccm Stickgas bei 20° und 748 mm Druck.

Ber. für $C_{19}H_{13}O_2N_9 + H_2O$		Gef.
H_2O	4,32	4,36
C	54,67	54,47
H	3,60	3,80
N	30,22	30,00

Die wasserfreie Substanz nimmt an der Luft das Krystallwasser sehr rasch wieder auf. Sie wird von Natronlauge mit rotbrauner Farbe aufgenommen und daraus durch Kohlensäure wieder abgeschieden.

Aufspaltung des β-Diphenylbisazimidochinons durch Natronlauge.

α-Carbonsäure des Diphenylditriazolketons,



Das Chinon wird durch heiße Sodalösung oder Ammoniak, am leichtesten von Natronlauge in die Säure übergeführt, deren Natriumsalz als schwer lösliche,

Digitized by Google

kleisterähnliche Masse beim Erkalten der Lösung ausfällt. Die Säure krystallisiert aus 75 Tln. heißem Alkohol in farblosen Nadeln, löst sich nicht in Wasser, Äther und Benzol, schwer in Chloroform. Sie sintert von 200° ab unter Verlust von Kohlensäure und schmilzt gegen 230°. Das schwer lösliche Kaliumsalz bildet eine Gallerte; noch viel schwerer löslich ist das krystallinische Barium- und Calciumsalz.

0,1132 g gaben 0,2487 CO_2 und 0,0365 H_2O.

0,1219 g „ 24,6 ccm Stickgas bei 17° und 752 mm Druck.

	Ber. für $C_{15}H_{12}O_3N_6$	Gef.
C	60,00	59,92
H	3,33	3,60
N	23,33	23,50

0,2006 g brauchten 5,6 ccm $^n/_{10}$-NaOH; ber. für einbasische Säure 5,6 ccm.

Bei einem Versuch, die Säure mittelst kochender Natronlauge noch weiter in Phenyltriazolcarbonsäure zu spalten, konnte nur das durch Abspaltung der Carboxylgruppe entstandene Diphenylditriazolketon (Schmelzpunkt 231°) isoliert worden.

Bei der *Oxydation der Säure* mittelst Kaliumpermanganat in warmer alkalischer Lösung entsteht neben wenig Oxalsäure die oben erwähnte 1-Phenyltriazol-4,5-dicarbonsäure, Schmelzp. 148°.

0,1223 g, wasserfrei, gaben 0,2316 CO_2 und 0,0360 H_2O.

0,1077 g „ „ 16,8 ccm Stickgas bei 14° und 746 mm Druck.

	Ber. für $C_{10}H_7O_4N_3$	Gef.
C	51,50	51,65
H	3,00	3,29
N	18,02	18,21

Semicarbazon der Diphenylditriazolketoncarbonsäure.

Das Semicarbazon des Diphenylbisazimidochinons wird beim Kochen mit verdünnter Natronlauge aufgelöst; beim Ansäuern fällt die in allen Solvenzien sehr schwer lösliche, aus Eisessig in weißen Nadeln krystallisierende Säure aus. Sie sintert von 190° an unter Abgabe von Kohlensäure und schmilzt dann bei 234°.

Digitized by Google

0,1286 g gaben 0,2585 CO_2 und 0,0415 H_2O.
0,1179 g „ 31,2 ccm Stickgas bei 19° und 750 mm Druck.

	Ber. für $C_{19}H_{15}O_3N_9$	Gef.
C	54,67	54,82
H	3,60	3,61
N	30,22	30,53

Oxim der Diphenylditriazolketoncarbonsäure.

Das Natriumsalz der Ketonsäure geht beim Erwärmen seiner wäßrigen Lösung mit salzsaurem Hydroxylamin und etwas Natronlauge leicht in das Oxim über, das beim Ansäuern direkt rein ausfällt. Zur Analyse wurde es im Vakuum getrocknet.

0,1356 g gaben 0,2860 CO_2 und 0,0440 H_2O.
0,1019 g „ 23,2 ccm Stickgas bei 16° und 742 mm Druck.

	Ber. für $C_{18}H_{13}O_3N_7$	Gef.
C	57,60	57,52
H	3,47	3,63
N	26,13	26,26

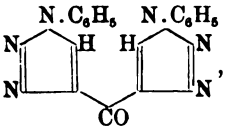
Das Oxim krystallisiert aus heißem verdünnten Alkohol in farblosen Nadeln, welche 1 Mol. Alkohol enthalten und im Vakuum nur $^1/_2$ Mol. Alkohol verlieren; bei 105° findet weitergehende Zersetzung statt.

0,1391 g (aus Alkohol) verloren im Vakuum 0,0079 g.
0,1181 g gaben 23,0 ccm Stickgas bei 10° und 761 mm Druck.

	Ber. für $C_{18}H_{13}O_3N_7 + C_2H_5OH$	Gef.
$^1/_2 C_2H_5OH$	5,46	5,68
N	23,26	23,53

Es schmilzt unscharf bei etwa 175° unter Verlust von Kohlensäure, erstarrt wieder, um dann bei 245° zu schmelzen. Löslich in Soda und Alkohol; die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid blutrot gefärbt.

Diphenylditriazolketon,



entsteht beim Erhitzen der Diphenylditriazolketoncarbonsäure auf 200—230°. Es löst sich schwer in warmer

Digitized by Google

konz. Salzsäure, am leichtesten in Chloroform und wird aus einer Mischung von Chloroform und Alkohol umkrystallisiert. Farblose Nadeln vom Schmelzp. 231°.

0,1420 g gaben 0,3345 CO_2 und 0,0496 H_2O.
0,0947 g „ 21,6 ccm Stickgas bei 14° und 752 mm Druck.

	Ber. für $C_{17}H_{12}ON_6$	Gef.
C	64,56	64,25
H	3,80	3,90
N	26,58	26,84

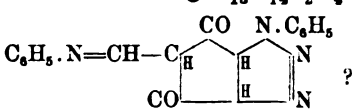
Oxim des Diphenylditriazolketons,

bildet sich beim Erhitzen der oben beschriebenen, zugehörigen Carbonsäure auf 170—180° und krystallisiert aus heißem verdünnten Alkohol in Nädelchen, die bei 247° unter langsamer Gasentwicklung schmelzen. Sehr schwer löslich in Äther, Wasser oder Natronlauge, schwer in Alkohol, leichter in konz. Salzsäure. Gibt rote Eisenchloridreaktion.

0,1239 g gaben 0,2790 CO_2 und 0,0450 H_2O.
0,1248 g „ 32,0 ccm Stickgas bei 13° und 737 mm Druck.

	Ber. für $C_{17}H_{13}ON_7$	Gef.
C	61,63	61,41
H	3,93	4,06
N	29,61	29,68

IV. Verbindung $C_{18}H_{14}O_2N_4$.



?

von *L. Wolff* und *M. Körbs.*

Die Gewinnung und Abtrennung dieser Verbindung, welche das Hauptprodukt der Umsetzung von Chinon und Diazobenzolimid ist und nach der Gleichung

$$2C_6H_5N_3 + C_6H_4O_2 = C_{18}H_{14}O_2N_4 + 2N$$

entsteht, wurde oben angegeben. Die Ausbeute läßt sich erhöhen, wenn man 20 g Chinon mit 20 g Diazobenzolimid, in 40 ccm warmem Benzol gelöst, 12 Stunden auf 55—60° erwärmt. Zur Reinigung wird sie wiederholt aus heißem Benzol umkrystallisiert.

Digitized by Google

0,1722 g gaben 0,4288 CO_2 und 0,0697 H_2O.
0,1305 g „ 19,8 ccm Stickgas bei 14° und 752 mm Druck.

	Ber. für $C_{18}H_{14}O_2N_4$	Gef.
C	67,92	67,91
H	4,40	4,52
N	17,61	17,86

Gelbe Blättchen, welche sich in Wasser, Alkohol und Äther schwer lösen, leichter in heißem Benzol und Aceton, noch leichter in Chloroform.

Sie schmelzen je nach der Art des Erhitzens bei 157—160° unter Stickstoffentwicklung und gehen dabei nach der Gleichung:

$$C_{18}H_{14}O_2N_4 = C_{18}H_{14}O_2N_2 + 2N$$

in eine farblose, bei 185° schmelzende Substanz über.

Die gelbe Verbindung besitzt schwach saure Eigenschaften, löst sich in wenig Natronlauge oder Ammoniak klar auf und fällt beim Einleiten von Kohlensäure wieder aus.

Durch überschüssige Natronlauge wird sie nach der Gleichung

$$C_{18}H_{14}O_2N_4 + NaOH = C_{12}H_8O_3N_3Na + C_6H_5NH_2$$

zersetzt.

Alle Säuren zersetzen die Verbindung unter Entwicklung von Stickstoff; durch Oxydation läßt sie sich in die α- und β-Carbonsäure des 1-Phenyl-1,2,3-triazols überführen.

In einer späteren Abhandlung wird über diese Versuche eingehend berichtet werden.

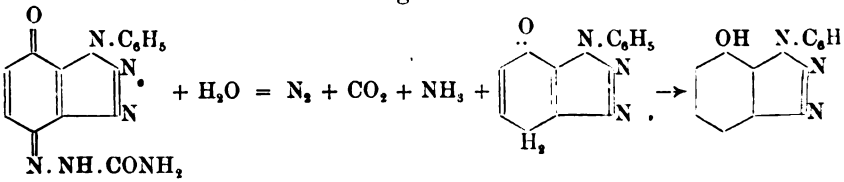
Digitized by Google

IV. Methode zum Ersatz des Sauerstoffatoms der Ketone und Aldehyde durch Wasserstoff;

von *Ludwig Wolff*.

[I. Abhandlung.]

Die in der voranstehenden Abhandlung (S. 78) erwähnte Umsetzung des Semicarbazons von Phenylazimidochinon mittelst Natronlauge in das Phenol



hat mich zur Frage geführt, ob diese für *Chinon*semicarbazone[1]) anscheinend allgemein gültige Reaktion sich auch auf die Semicarbazone der *Ketone* und *Aldehyde* ausdehnen lasse.

Gleich der erste mit Benzophenonsemicarbazon und Natronlauge bei 150° ausgeführte Versuch schien diese Frage zu bejahen; es entstand Diphenylmethan neben Stickstoff, Kohlenstoff und Ammoniak. Bisweilen, wenn die Temperatur niedriger gehalten und die Dauer der Einwirkung kürzer bemessen wurde, waren dem Diphenylmethan wechselnde Mengen von Benzophenonhydrazon beigemengt, und analoge Umsetzungen wurden auch bei einigen anderen Semicarbazonen beobachtet. Dies wies darauf hin, daß die Hydrazone nicht Nebenprodukte, sondern *Zwischenprodukte* der Reaktion sind. Der Versuch bestätigte die Richtigkeit dieser Annahme; das Benzophenonhydrazon ließ sich mittelst Natronlauge bei 150° glatt in Diphenylmethan überführen.

Als nun aber diese Reaktion auf allgemeine Verwendbarkeit geprüft wurde, versagte sie meist.

[1]) Thiele und Barlow, diese Annalen **302**, 315 (1898).

Digitized by Google

Die Hydrazone blieben entweder unverändert, oder es trat Azinbildung ein; die Semicarbazone gingen in die Hydrazone über. Daß die Hydrazone sich beim Erhitzen in die Azine umwandeln, hat Curtius schon angegeben.

Bezüglich der Beständigkeit der Hydrazone machen sich große Unterschiede geltend. Einzelne sind recht haltbar und leicht zu isolieren, andere, wie Campherhydrazon, zersetzen sich schon bei gewöhnlicher Temperatur in die Azine, wobei das Wasser eine Rolle spielt, entprechend folgenden Gleichungen:

$$>C{=}N.NH_2 + H_2O = >CO + N_2H_4$$
$$>C{=}N.NH_2 + OC< = >C{=}N.N{=}C< + H_2O.$$

Die Erkenntnis, daß die Gegenwart selbst kleiner Mengen Wassers die Azinbildung fördert und wohl auch einleitet, hat dazu geführt, die Umsetzung der Hydrazone bei vollständigem Abschluß von Wasser mittelst *absolut alkoholischer Natriumäthylatlösung* vorzunehmen. Das Resultat war überraschend günstig. Azinbildung fand dabei überhaupt nicht, oder in untergeordnetem Maße statt, und die Abspaltung des Stickstoffs erfolgte ganz glatt.

Auch bei Verwendung von Natriumäthylat entstehen aus den Semicarbazonen, wenn die Temperatur nicht hoch genug genommen wird, als Zwischenprodukte die Hydrazone, die bei höherer Temperatur in die Kohlenwasserstoffe übergehen; der Reaktionsverlauf ist also folgender:

$$>C{=}N.NH.CONH_2 + H_2O = >C{=}N.NH_2 + CO_2 + NH_3$$
$$>C{=}N.NH_2 = >CH_2 + 2N.$$

Die Methode hat bisher bei Hydrazonen und Semicarbazonen niemals versagt und ist, wie sich aus dem experimentellen Teil ergibt, *allgemein verwendbar bei aliphatischen und aromatischen, überhaupt cyclischen Ketonen und Aldehyden, ferner bei Ketonsäuren.* Die Reduktionsprodukte entstehen in recht guter Ausbeute (75—90 Proz. der Theorie) und sind meist leicht in reinem Zustand zu

Digitized by Google

erhalten. Bei den *ungesättigten* Aldehyden und Ketonen bietet die Reaktion gegenüber andern Reduktionsverfahren den Vorteil, daß die *Doppelbindungen erhalten bleiben*, wobei freilich die Möglichkeit einer Verschiebung derselben zu berücksichtigen ist. Bezüglich des Verhaltens optisch aktiver Stoffe s. bei Fenchon S. 96 und Dimethylokten S. 104.

Hierüber, sowie über Versuche mit Zuckern, Terpenketonen und -aldehyden soll später berichtet werden.

Die Hydrazone wurden nach Curtius' Verfahren mittelst Hydrazinhydrat, das dank der trefflichen Arbeiten von Raschig leicht zugänglich geworden ist, hergestellt; es ist vorteilhaft, einen kleinen Überschuß (etwa $^1/_5$ Mol.) an Hydrazinhydrat zu nehmen, um der Azinbildung entgegen zu wirken. Die Isolierung der reinen Hydrazone ist für gewöhnlich nicht nötig; man trennt sie von dem Wasser ab und trocknet ihre ätherische Lösung sofort mit Kaliumcarbonat oder Kaliumhydroxyd. Die Menge des Natriumäthylats, das anscheinend katalytisch wirkt, ist von untergeordneter Bedeutung und kann, zufolge einiger in letzter Zeit ausgeführter Versuche, unbeschadet der Ausbeute reichlich um die Hälfte kleiner genommen werden, als im experimentellen Teil angegeben ist.

Das Natriumäthylat wurde, um das Wasser möglichst auszuschließen, in den Einschmelzröhren hergestellt aus 1 Tl. Natrium und 12 Tln. absolutem Alkohol; für die Umsetzung der Semicarbazone kam 96—98 prozentiger Alkohol zur Verwendung.

Die Umsetzungstemperatur schwankt innerhalb weiter Grenzen, meist genügt 6—8 stündiges Erhitzen auf 160°, während die Hydrazone von Ringketonen, z. B. Campherhydrazon, höhere Temperaturen (bis 200°) oder längeres Erhitzen erfordern. Einzelne Hydrazone, wie von p-Nitrobenzaldehyd, Furfurol, entwickeln mit Natriumäthylat schon unterhalb 80° Stickstoff, während das Citralhydrazon[1]) (Siedep. 120—121° bei 12 mm Druck) bei lang-

[1]) Diese Verbindung kann auch ein Pyrazolinderivat sein.

Digitized by Google

sam geleiteter Destillation in den Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{18}$ (Siedep. 160—161°) übergeht.

Ob man zur Reduktion der Aldehyde und Ketone zu deren Hydrazonen oder Semicarbazonen greift, wird wohl davon abhängen, welche dieser Verbindungen leichter zugänglich sind. Ein wesentlicher Unterschied in den Ausbeuten scheint nach den bisher erhaltenen Resultaten nicht zu bestehen.

Die Semicarbazone bieten in den Fällen, wo die Aldehyde oder Ketone nicht völlig einheitlich vorliegen, die Möglichkeit der leichten Reinigung.

Zu bemerken ist noch, daß die Hydrazone und die sogenannten Hydrazinverbindungen

$$R.CH{=}N.NH_2 \quad \text{und} \quad R.CH\begin{cases}NH\\|\\NH\end{cases}$$

sich in ihrem Verhalten gegen alkalische Lösungen nicht unterscheiden[1]); hieraus läßt sich natürlich kein Rückschluß auf die Konstitution der letzteren ziehen, um so weniger, da der Mechanismus der Reaktion nicht bekannt ist (s. S. 25).

Schließlich weise ich noch auf eine, nach Abschluß dieser Versuche erschienene Arbeit von Staudinger und Kupfer[2]) hin, der zufolge aromatische Ketone, Aldehyde und Azine beim Erhitzen mit Hydrazinhydrat unter Abspaltung von Stickstoff eine analoge Umwandlung erfahren.

Nahe lag die Frage, wie sich **die am Stickstoff substituierten Hydrazone** gegen Natriumäthylat verhalten.

Die mit *Phenylhydrazonen* ausgeführten Versuche sind, namentlich bei den Ketophenylhydrazonen, wegen der Mannigfaltigkeit der Reaktionen nicht so exakt durchgeführt, um ein klares Bild zu geben.

---

[1]) Auch bei der Oxydation verhalten sie sich gleich [Staudinger und Kupfer, Ber. d. d. chem. Ges. 44, 2199 (1911)].

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. 44, 2194 (1911).

Digitized by Google

Eine Umsetzung im Sinne der Gleichung

$$\begin{matrix} R \\ R \end{matrix}\!\!>\!C{=}N.NHC_6H_5 = \begin{matrix} R \\ R \end{matrix}\!\!>\!CHC_6H_5 + N_2$$

haben wir *nicht* beobachtet, und es hat den Anschein, als ob weniger das Äthylat als vielmehr die hohe Temperatur zur Wirkung käme.

Das *Benzalphenylhydrazon* zersetzt sich mit Natriumäthylat im wesentlichen nach der Gleichung

$$C_6H_5.CH{=}N.NH.C_6H_5 + 2H_2O = C_6H_5.COOH + C_6H_5.NH_2 + NH_3$$

und analog verhält sich das Furfurolphenylhydrazon. Möglicherweise entsteht zunächst infolge Hydrolyse der Aldehyd, der zur Säure oxydiert wird, wahrscheinlicher aber ist es, daß die primäre Umsetzung nach der Gleichung

$$C_6H_5.CH{=}N.NH.C_6H_5 = C_6H_5.CN + C_6H_5NH_2$$

erfolgt, eine Reaktion, welche der Nitrilbildung aus Aldoximen an die Seite zu stellen wäre. Hierfür spricht die Beobachtung, daß das Benzalphenylhydrazon bei der Destillation tatsächlich Benzonitril und Anilin liefert; daneben entsteht noch Stilben, Ammoniak und wenig Benzaldehyd.

Bezüglich der sehr kompliziert verlaufenden Reaktionen bei Ketonphenylhydrazonen verweise ich auf den experimentellen Teil.

Experimenteller Teil;

von *L. Wolff* und *Gerhard Weiland.*

I. Ketone.

Diphenylmethan aus Benzophenon.

a) Benzophenonsemicarbazon wird durch kochende 7prozentige wäßrig-alkoholische Natronlauge nur langsam in das Hydrazon umgewandelt; bei 150—160° entsteht Diphenylmethan (Schmelzp. 26°; Siedep. 261°), das nach Vertreibung des Alkohols abdestilliert wurde. Ausbeute 90 Proz. der Theorie.

Digitized by Google

b) 5 g Hydrazon gaben beim siebenstündigen Erhitzen mit Natronlauge auf 150° 3.6 g reines, bei 261° destillierendes Diphenylmethan

0,1457 g gaben 0,4963 CO_2 und 0,0908 H_2O.

	Ber. für $C_{13}H_{12}$	Gef.
C	92,8	92,9
H	7,19	6,97

Äthylbenzol aus Acetophenon.

a) 7 g Acetophenonhydrazon wurde mit Natriumäthylat (2 g Na) 10 Stunden auf 180° erhitzt. Das Reaktionsprodukt schied auf Zusatz einer gesättigten Kochsalzlösung das Äthylbenzol ab, das bei 136° siedete. Ausbeute 80 Proz. der Theorie.

0,1693 g gaben 0,5642 CO_2 und 0,1466 H_2O.

	Ber. für C_8H_{10}	Gef.
C	90,57	90,9
H	9,5	9,68

b) Unter denselben Bedingungen läßt sich auch das Semicarbazon in Äthylbenzol überführen.

p-Amidoäthylbenzol aus p-Amidoacetophenon.

Das rohe, getrocknete Hydrazon, welches durch achtstündiges Erhitzen des Ketons mit Hydrazinhydrat auf 160° erhalten worden war, wurde mit Äthylat (2 g Na auf 25 ccm Alkohol) 18 Stunden auf 160° erhitzt. Der mit Wasser versetzte Rohrinhalt schied nach dem Abdestillieren des Alkohols 8 g Öl ab, welches sich durch seinen Siedepunkt 216° als Amidoäthylbenzol erwies.

0,1268 g gaben 18,0 ccm Stickgas bei 20° und 746 mm Druck.

	Ber. für $C_8H_{11}N$	Gef.
N	11,57	11,72

Mit Schwefelsäure gab es das charakteristische, in Blättern krystallisierende Sulfat.

Dibenzylmethan aus Dibenzylketon.

Das Hydrazon, durch achtstündiges Erhitzen der Komponenten auf 180° erhalten, bildet ein Öl, das sich bei der Destillation stark zersetzt.

Digitized by Google

7 g desselben wurden mit Äthylat (2 g Na) 15 Stunden auf 170° erhitzt; nach Entfernung des Alkohols schied sich im Destillationsrückstand ein Öl ab (5 g), das konstant bei 295° siedete.

0,1660 g gaben 0,5544 CO_2 und 0,1204 H_2O.

	Ber. für $C_{15}H_{16}$	Gef.
C	91,78	91,32
H	8,22	8,11

Für das Dibenzylmethan findet sich in der Literatur der Siedep. 290—300° angegeben.

p-Dimethylamidodiphenylmethan aus Michlers Keton.

Das inzwischen von Wieland[1]) dargestellte Hydrazon erhielten wir durch achtstündiges Erhitzen von 10 g Keton mit 2,4 g Hydrazinhydrat auf 180°. Bei Zusatz von Wasser fiel es vollständig aus und krystallisierte aus Alkohol in gelben Nadeln vom Schmelzp. 150°.

0,2019 g gaben 0,5366 CO_2 und 0,1412 H_2O.

	Ber. für $C_{17}H_{22}N_4$	Gef.
C	72,29	72,49
H	7,85	7,82

Es löst sich in Säuren, Äther, Alkohol, Benzol und Eisessig mit roter Farbe.

8 g des Hydrazons wurden mit Natriumäthylat (2 g Na) 14 Stunden auf 150° erhitzt. Das Produkt schied auf Zugabe von Wasser 7 g Krystalle des bekannten p-Dimethylamidodiphenylmethans ab. Schmelzpunkt 90°; Siedep. 360°.

0,1160 g gaben 11,4 ccm Stickgas bei 21° und 748 mm Druck.

	Ber. für $C_{17}H_{22}N_2$	Gef.
N	11,02	11,23

n-Hexan aus Methyl-n-butylketon.

(Mitbearbeitet von *E. Thielepape.*)

Das Hydrazon, gewonnen durch zwölfstündiges Erhitzen des Ketons (Siedep. 126,5—127,5°) mit Hydrazin-

[1]) Diese Annalen **381**, 232 (1911); Curtius und Kof, Journ. prakt. Chem. **86**, 119 (1912).

Digitized by Google

hydrat, geht leicht in das Azin über und destillierte größtenteils bei 75—85° (12 mm), während der Rückstand aus dem bei etwa 118° (12 mm) siedenden Azin bestand. Dementsprechend wurde auch der Stickstoffgehalt des Hydrazons zu niedrig gefunden (um etwa 1 Proz.).

8 g dieses Hydrazons wurden mit Natriumäthylat (2 g Na) 12 Stunden auf 180° erhitzt. Das auf Zugabe von Wasser sich abscheidende Hexan wurde mit Wasser gewaschen, getrocknet und über Natrium destilliert. Es siedete konstant bei 66° (749 mm Druck), während sich in der Literatur der Siedep. 68—69° angegeben findet.

Die Ausbeute betrug 5 g.

Das Hexan entsteht auch bei der Umsetzung des Semicarbazons von Methylbutylketon (Schmelzp. 125°) mittels Natriumäthylat bei 180° (8 Stunden). Es siedete bei 66° und ließ sich vom beigemengten Azin des Butylmethylketons leicht durch Destillation trennen.

0,2185 g gaben 0,6692 CO_2 und 0,3241 H_2O.

	Ber. für C_6H_{14}	Gef.
C	83,63	83,53
H	16,38	16,60

Hexahydrocymol aus Menthon.

Das Menthonhydrazon wurde zuerst gewonnen durch Erhitzen des Semicarbazons (Schmelzp. 184°) mit Natronlauge auf 160°; es ging bei etwa 124° über (11 mm), während in dem höher siedenden Teil das bekannte Menthonazin (Schmelzp. 51°) enthalten war.

Das Hydrazon löst sich leicht in Äther, Alkohol, Benzol und Säuren, schwer in Wasser und kann auch durch sechsstündiges Erhitzen von 3 Tln. Menthon mit 1 Tl. Hydrazinhydrat auf 160° erhalten werden.

0,1914 g gaben 28,8 ccm Stickgas bei 20° und 753 mm Druck.

	Ber. für $C_{10}H_{20}N_2$	Gef.
N	16,7	17,2

Die Mischung von 8 g Hydrazon mit Natriumäthylat (1,5 g Na), welche 10 Stunden auf 170° erhitzt worden war, schied auf Zugabe von Wasser 6 g eines Öles ab,

Digitized by Google

das sich durch den Siedepunkt 169° (752 mm) und Analyse als das bekannte Hexhydrocymol (Menthan) erwies.

0,1122 g gaben 0,3538 CO_2 und 0,1454 H_2O.

	Ber. für $C_{10}H_{20}$	Gef.
C	85,62	86,0
H	14,36	14,50

Versuche mit Campher.

Campherhydrazon, $C_{10}H_{18}N_2$.

Das Hydrazon entsteht beim Erhitzen des Campher-semicarbazons mit Natronlauge auf 110° und wird in guter Ausbeute durch achtstündiges Erhitzen von 2 Tln. Campher mit 1 Tl. Hydrazinhydrat auf 180—190° gewonnen.[1]) Man nimmt die obere Schicht in Äther auf, trocknet scharf mit Pottasche und treibt den Äther ab, wobei das Hydrazon erstarrt. Es siedet unter teilweiser Zersetzung gegen 240° und geht unter 13 mm Druck bei etwa 119—120° über, wobei stets etwas Campherazin im Rückstand bleibt. Der Schmelzpunkt, durch eingestelltes Thermometer bestimmt, liegt bei etwa 55°.

0,3780 g gaben 56,8 ccm Stickgas bei 22° und 745 mm Druck.

	Ber. für $C_{10}H_{18}N_2$	Gef.
N	16,86	17,04

Die Krystalle verflüssigen sich beim Übergießen mit Wasser, zerfließen nach kurzem Stehen an der Luft und es krystallisieren aus dem dicken Öl, das langsam Gasblasen entwickelt, nach einigen Stunden lange Nadeln aus, die bei 44° schmelzen und ein Hydrat des Hydrazons sind.

0,3369 g, lufttrocken, verloren im Vakuum 0,033 g und gaben 0,8006 CO_2 und 0,2914 H_2O.

0,3835 g, lufttrocken, gaben 51,1 ccm Stickgas bei 16° und 743 mm Druck.

	Ber. für		Gef.
	$C_{10}H_{18}N_2 + H_2O$	$C_{10}H_{18}N_2$	
H_2O	9.77	—	9,8
C	—	72,29	71,85
H	—	10,84	10,78
N	15,21	—	15,39

[1]) Vgl. Curtius und Kof, Journ. prakt. Chem. 86, 114 (1912).

Digitized by Google

Das Hydrazon löst sich leicht in Äther, Alkohol, verdünnter Salzsäure und wird durch letztere in Campher gespalten; in Wasser ist es etwas löslich und mit Wasserdämpfen sehr langsam flüchtig.

Beim Mischen mit Essigsäureanhydrid liefert es, wie Herr Heubach fand, sofort das bei 206° schmelzende Acetylderivat, das aus heißem verdünnten Alkohol in Nadeln krystallisiert. Es ist schwache Base und Säure zugleich und wird in alkoholischer Suspension durch Zusatz eines Körnchens Ätznatron gelöst.

0,1514 g gaben 0,383 CO_2 und 0,1359 H_2O.
0,2505 g „ 30,2 ccm Stickgas bei 20° und 748 mm Druck.

	Ber. für $C_{12}H_{20}ON_2$	Gef.
C	69,17	69,16
H	9,68	10,04
N	13,46	13,82

Campherazin, $C_{10}H_{16}N{=}N.C_{10}H_{16}$.

Es bildet sich langsam durch spontane Zersetzung des wasserhaltigen Hydrazons und wird nach Versuchen des Hrn. Heubach leicht durch Erhitzen von 5 Tln. wasserfreiem Hydrazon mit 6 Tln. Campher auf 140° dargestellt. Es löst sich leicht in Alkohol, Benzol, schwer in Wasser und krystallisiert aus verdünntem Alkohol in Prismen vom Schmelzp. 182°.

0,1661 g gaben 0,4861 CO_2 und 0,1623 H_2O.
0,2613 g „ 21,1 ccm Stickgas bei 14° und 747 mm Druck.

	Ber. für $C_{20}H_{32}N_2$	Gef.
C	79,92	79,82
H	10,74	10,93
N	9,33	9,48

Löslich in starker Säure und mit Wasser daraus fällbar. Bei der Destillation zersetzt es sich langsam unter Abspaltung von Ammoniak und Bildung eines stickstoffhaltigen, bei 225—230° siedenden, stark riechenden Öles.

Camphan aus Campherhydrazon.

10 g des gut getrockneten Hydrazons wurden mit 0,8 g Natrium in 10 ccm Alkohol 18 Stunden auf 190°

Digitized by Google

erhitzt. Das Produkt schied auf Zugabe von $^3/_4$ Liter Wasser das Camphan krystallinisch ab, das zur Abtrennung von etwas Campherazin mit Wasserdämpfen übergetrieben wurde. Es schmolz bei 156—157° und siedete bei 161° (757 mm Druck). Die Ausbeute betrug 7 g und erhöhte sich nicht, als bei einem anderen Versuch 2 g Natrium für 10 g Hydrazon zur Verwendung kamen.

0,3014 g gaben 0,9577 CO_2 und 0,3513 H_2O.

	Ber. für $C_{10}H_{18}$	Gef.
C	86,96	86,66
H	13,04	13,04

Dieser nun leicht zugängliche, optisch inaktive Kohlenwasserstoff krystallisiert aus Alkohol in sechsseitigen Täfelchen und zeichnet sich durch Leichtflüchtigkeit und großes Sublimationsvermögen aus. Er ist offenbar identisch mit dem Camphan, das aus Pinenhydrohalogeniden durch Reduktion gewonnen wurde.[1])

Versuche mit Fenchon, $C_{10}H_{16}O$.

(Mitbearbeitet von *E. Nolte.*)

Das *Fenchonhydrazon* wurde gewonnen durch zehnstündiges Erhitzen von 7 Tln. Fenchon (Siedep. 191°; $[\alpha]_D = +62{,}8°$) mit 2,5 Tln. Hydrazinhydrat auf 210°. Das auf dem Wasser schwimmende Öl ging, nachdem es in ätherischer Lösung gut getrocknet worden war, zum größten Teil bei 229—232° über und erstarrte in der Vorlage. Ein kleiner Vorlauf enthielt noch etwas Fenchon, in dem höher siedenden Teil befand sich Azin.

Fenchonhydrazon siedet unter geringer Zersetzung (Bildung von Azin) bei 230—231°, löst sich leicht in Äther, Alkohol und verdünnter Salzsäure, wenig in Wasser und krystallisiert in großen Tafeln vom Schmelzpunkt 56—57°.

---

[1]) Aschan, diese Annalen **316**, 232 (1901), gibt Zusammenstellung der Literatur.

Digitized by Google

0,1299 g gaben 0,3436 CO_2 und 0,129 H_2O.

	Ber. für $C_{10}H_{16}N_2$	Gef.
C	72,29	72,14
H	10,84	11,03

Die wäßrige Lösung trübt sich beim Erwärmen und reduziert Fehlingsche Lösung nicht. Es erwies sich noch als rechtsdrehend.

In 11prozentiger alkoholischer Lösung im 2 dcm-Rohr war $\alpha = +10{,}3^0$. $[\alpha]_D = +46{,}4^0$.

Fenchonazin. Das *Azin* krystallisiert aus heißem Alkohol in Nadeln vom Schmelzp. 106—107°, löst sich leicht in Äther und Benzol. Es läßt sich durch Erhitzen des Hydrazons mit Kupfercyanamid gewinnen.

0,2431 g gaben 19,9 ccm Stickgas bei 22° und 753 mm Druck.

	Ber. für $C_{20}H_{32}N_2$	Gef.
N	9,34	9,41

Fenchan, $C_{10}H_{18}$, entsteht in berechneter Ausbeute bei 20 stündigem Erhitzen von je 5 g Hydrazon mit Natriumäthylat oder -methylat[1]) (0,5 g Na) auf 180°. Das mit Wasser übergetriebene Fenchan siedete konstant bei 149° (750 mm) und erstarrte im Gegensatz zu dem ihm isomeren Camphan auch bei −15° nicht.

0,1062 g gaben 0,3377 CO_2 und 0,123 H_2O.

	Ber. für $C_{10}H_{18}$	Gef.
C	86,96	86,73
H	13,04	12,96

Mischbar mit Äther und Alkohol, schwer löslich in Eisessig, entfärbt weder Permanganat- noch Bromlösung, enthält also keine Doppelbindung. Damit stimmt auch der für die Molekularrefraktion gefundene Wert überein.

Dichte $d_4^{20} = 0{,}8316$; Brechungsindex $n_D^{20} = 1{,}4462$.

Molekularrefraktion $M_D = 44{,}3$. Ber. für $C_{10}H_{18} = 44{,}0$.

Sehr bemerkenswert ist die Tatsache, daß das Fenchan *links* dreht, während das benutzte Fenchon und sein Hydrazon rechts drehen.

[1]) Nach bisher gemachten Beobachtungen bietet die Verwendung von Natriummethylat keinen Vorteil.

Digitized by Google

1,058 g Fenchan in 20 ccm Alkohol; l = 2; $\alpha = -1{,}92$. $[\alpha]_D = -18{,}11$.

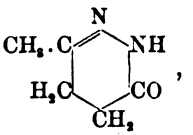
2,621 g in 20 ccm Alkohol; $\alpha = -4{,}72$. $[\alpha]_D = -18{,}02$.

Einen *Umschlag der Drehung* haben wir auch in anderen Fällen beobachtet, z. B. beim r-Carvon, das in ein wechselndes Gemisch von l-Limonen und inaktivem Dipenten übergeht. Es ist demnach möglich, daß auch das von uns erhaltene Fenchan optisch nicht einheitlich ist.

n-Valeriansäure aus Lävulinsäure.

(Bearbeitet von *Hans Mayen.*)

Da das Lävulinsäurehydrazon nicht existenzfähig ist, so gingen wir von dessen Anhydrid, dem 3-Methylpyridazinon,



aus, in der Erwartung, daß dieses zum Hydrazon aufgespalten und dann in der gewünschten Weise zersetzt werde. Der Versuch bestätigte diese Annahme. Curtius[1]) erhielt aus Lävulinsäureester und Hydrazinhydrat ein bei 82° schmelzendes Produkt, das er mit einigem Zweifel als Lävulinsäurehydrazid ansprach und durch Erhitzen (Abspaltung von 1 Mol. Wasser) in das Methylpyridazinon (Schmelzp. 94°) überführte.

Erstere Verbindung kann man in einfacher Weise und in quantitativer Ausbeute durch Vermischen molekularer Mengen von Lävulinsäure und Hydrazinhydrat herstellen. Die Masse erstarrt sofort und zeigt nach dem Umkrystallisieren aus wenig Wasser den Schmelzp. 82 bis 83°. Dieser Körper ist aber nicht das Hydrazid der Lävulinsäure, sondern schon das mit 1 Mol. H_2O krystallisierende Methylpyridazinon; es gibt im Vakuum oder beim Erhitzen das Krystallwasser ab und nimmt dann

[1]) Journ. pr. Chem. **50**, 522 (1894); **51**, 508 (1894); s. a. Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 3338 (1900) und **34**, 3263 (1901).

Digitized by Google

dieses beim Liegen an der Luft, anfänglich sehr rasch, wieder auf.

0,2623 g, lufttrocken, verloren im Vakuum 0,0364 g und gaben 0,4415 CO_2 und 0,1462 H_2O.

0,1436 g, lufttrocken, gaben 26,3 ccm Stickgas bei 14° und 754 mm Druck.

Ber. für $C_5H_8ON_2 + H_2O$		$C_5H_8ON_2$	Gef.
H_2O	13,84	—	13,87
C	—	53,52	53,3
H	—	7,2	7,24
N	21,54	—	21,65

0,1862 g, wasserfrei, nahmen an der Luft um 0,0299 g zu (ber. für 1 Mol. H_2O 0,0299 g).

Das wasserfreie Methylpyridazinon siedet bei 267° und schmilzt bei 104—105°; wenn es kurze Zeit an der Luft gelegen hat, schmilzt es unter 100°, und diesem Umstand ist es zuzuschreiben, daß der Schmelzpunkt früher zu tief gefunden wurde. Das Lävulinsäurehydrazid ist bis jetzt nicht bekannt.

Zur *Darstellung der Valeriansäure*[1]) geht man am besten von dem wasserhaltigen Methylpyrazolidon aus, indem man 10 g desselben mit Natriumäthylat (aus 4 g Na) 6—8 Stunden auf 170—180° erhitzt. Die Lösung wird, nachdem der größte Teil des Alkalis mit Schwefelsäure abgestumpft ist, eingedampft und dann mit Schwefelsäure versetzt, wobei sich die Säure abscheidet, die bei der Destillation bei 185—186° übergeht.

0,2484 g gaben 0,5327 CO_2 und 0,2226 H_2O.

	Ber. für $C_5H_{10}O_2$	Gef.
C	58,76	58,49
H	9,87	10,03

Bei Aufarbeitung der Mutterlauge beträgt die Ausbeute 85—90 Proz. der Theorie. Zur Abtrennung von eventuell unverändert gebliebenem Methylpyrazolidon genügt einmalige Wasserdampfdestillation. Die Umwand-

[1]) Kürzlich haben Tafel und Emmert ein elektrolytisches Reduktionsverfahren zur Gewinnung von Valeriansäure aus Lävulinsäure angegeben; Zeitschrift f. Elektrochemie 17, 569 (1912).

Digitized by Google

lung des Methylpyridazinons in Valeriansäure findet schon beim Kochen mit Natriumäthylatlösung, wenn auch nur sehr langsam, statt.

Diese Reaktion, welche eine Aufspaltung des Pyridazinonringes voraussetzt, gab Veranlassung zu einem analogen Versuch mit 3-Methylpyrazolon und Natriumäthylat. Auch hierbei entstand eine flüchtige Fettsäure, freilich nur in sehr kleiner Menge; die Hauptumsetzung verläuft in anderer Weise. Darüber soll später berichtet werden.

II. Aldehyde.

p-Kresolmethyläther aus Anisaldehyd.

Das Anisaldehydsemicarbazon geht beim Erhitzen mit alkoholischer Natronlauge auf 160° hauptsächlich in das von Vorländer dargestellte Anisazin (Schmelzp. 165° und 180°) über, während nur wenig p-Kresolmethyläther (Siedep. 175°) entsteht. Letzterer wurde in besserer Ausbeute erhalten bei zwölfstündigem Erhitzen von 12 g Semicarbazon mit Äthylat (aus 2,5 g Na) auf 170°. Aus dem Reaktionsprodukt schied Wasser ein Öl ab, das, mit Wasserdämpfen übergetrieben, bei 175,5° (750 mm) siedete. Ausbeute 5 g.

0,1325 g gaben 0,3826 CO_2 und 0,0987 H_2O.

	Ber. für $C_8H_{10}O$	Gef.
C	78,62	78,75
H	8,25	8,33

Kreosol aus Vanillin.

a) Das Vanillinsemicarbazon (Schmelzp. 231°) liefert beim Erhitzen mit alkoholischer Natronlauge auf 130° neben wenig Kreosol hauptsächlich Vanillinazin (Schmelzpunkt 175°) und eine oberhalb 300° schmelzende Substanz.

Besser ist die Ausbeute an Kreosol, wenn man das Semicarbazon (9 g) mit Äthylat (3 g Na) 10 Stunden auf 160° erhitzt.

Digitized by Google

Das Produkt wird mit Schwefelsäure schwach angesäuert und mit Wasserdämpfen übergetrieben. Dem Destillat kann das Kreosol mit Äther entzogen werden. Siedep. 221°. Ausbeute 4 g.

0,1752 g gaben 0,4444 CO_2 und 0,1135 H_2O.

	Ber. für $C_8H_{10}O_2$	Gef.
C	69,51	69,18
H	7,29	7,24

b) 10 g Vanillin wurden durch Erhitzen mit 4 g Hydrazinhydrat und etwas Calciumoxyd auf 150° in das ölige Hydrazon übergeführt, und dieses nach dem Trocknen in zwei Portionen mit Äthylat (2 g Na) auf 150° erhitzt. Erhalten 8 g Kreosol vom Siedep. 221°.

Weniger glatt verläuft die Umsetzung mit *p-Nitrobenzalhydrazon*, das schon durch kochende Natronlauge oder warme Natriumäthylatlösung unter lebhafter Stickstoffentwicklung zersetzt wird. Dabei tritt der Geruch nach Nitrotoluol auf und es entstehen beträchtliche Mengen eines orangeroten, sehr schwer löslichen krystallinischen Körpers.

α-Methylfuran (Sylvan) aus Furfurol.

a) Das Semicarbazon des Furfurols stellt man durch Vermischen verdünnter alkoholischer Lösungen von Furfurol, Semicarbazidchlorhydrat und essigsaurem Natrium her. Es fällt sofort aus und kommt aus heißem Wasser in Form körniger Krystalle heraus. Schmelzp. 190°.

	Ber. für $C_6H_7O_2N_3$	Gef.
C	47,11	47,32
H	4,61	4,76

Da die Verbindung beim Erhitzen mit Natronlauge stark verharzt, so wurden die weiteren Versuche mit dem Hydrazon ausgeführt.

b) Furfurol und Hydrazinhydrat wirken sehr lebhaft aufeinander ein unter Bildung des leicht veränderlichen Hydrazons. Man läßt die ätherische Furfurollösung zu überschüssigem, mit Eis abgekühltem Hydrazinhydrat ein-

Digitized by Google

tropfen und gibt Calciumchlorid hinzu. Beim Verdunsten des abgehobenen Äthers im trocknen Luftstrom bleibt das Hydrazon als Öl zurück, aus dem sich meist etwas Azin (Schmelzp. 112°) abscheidet. Es geht größtenteils bei 105—110° (12 mm Druck) über, im höher siedenden Teil befindet sich Azin.

0,1822 g gaben 0,3614 CO_2 und 0,0923 H_2O.
0,2500 g „ 55,7 ccm Stickgas bei 14° und 743 mm Druck.

	Ber. für $C_5H_6N_2O$	Gef.
C	54,5	54,1
H	5,5	5,6
N	25,45	25,91

Farbloses, in Alkohol und Äther leicht lösliches Öl, das mit Säuren oder heißem Wasser in das Azin übergeht und schon beim Kochen mit Natronlauge Stickstoff abspaltet.

α-Methylfuran. In einem geräumigen Kolben mit absteigendem Kühler, an dem sich eine mit gut wirkendem Rückflußkühler versehene Vorlage befand, wurde eine *heiße* Natriumäthylatlösung aus 50 ccm Alkohol und 2 g Natrium hergestellt und hierzu 18 g rohes, getrocknetes Hydrazon eintropfen gelassen. Jeder einfallende Tropfen verursacht lebhafte Stickstoffentwicklung und vorübergehende Grünfärbung. Es wurde sodann mit den Alkoholdämpfen das Methylfuran in die Vorlage getrieben und aus dem etwas Ammoniak enthaltenden Destillat durch Kochsalzlösung abgeschieden. Das mit Kochsalzlösung wiederholt geschüttelte und dann mit Pottasche getrocknete Methylfuran destillierte bei 62,5 bis 63° (746 mm) über.

0,2953 g gaben 0,7882 CO_2 und 0,1977 H_2O.

	Ber. für C_5H_6O	Gef.
C	73,17	72,8
H	7,31	7,43

α-Methylfuran ist eine farblose, angenehm riechende, mit Alkohol und Äther mischbare, in Wasser etwas lösliche Flüssigkeit, die einen mit Salzsäure befeuchteten

Digitized by Google

Fichtenspan grün färbt und mit konz. Säure dunkle, harzige Produkte gibt. Spez. Gew. 0,912 bei 21°.

Atterberg[1]) und Harries[2]) haben das α-Methylfuran aus Holzteeröl durch fraktionierte Destillation gewonnen; sie finden den Siedepunkt etwas höher (63—65°), das spez. Gewicht kleiner, und die von ihnen erhaltenen Analysenwerte zeigen, wie außerordentlich schwierig die Reindarstellung der Verbindung auf diesem Wege ist. Ähnlichen Schwierigkeiten begegnet man bekanntlich auch bei der Isolierung der einzelnen Kohlenwasserstoffe des Erdöls und der Terpenreihe, und hier dürfte, sofern die Ketone oder Aldehyde bekannt sind, die Natriumäthylatmethode mit Hilfe der meist leicht zu reinigenden Semicarbazone gute Dienste leisten.

Versuche mit Citronellal, $C_{10}H_{18}O$.

(Bearbeitet von *E. Thielepape.*)

d-Citronellal gibt beim Schütteln mit Hydrazinhydrat unter Wärmeabgabe ein Additionsprodukt, und dieses geht bei nachträglichem Erhitzen auf dem Wasserbad in ein Öl über, das unter 15 mm Druck größtenteils bei 125—140° siedet und hauptsächlich aus dem Hydrazon besteht; ein bei 209—213° siedender Teil enthält, wie die Analyse zeigt, das *Citronellalazin*, dessen Menge sich bei weiterer Destillation der niedriger siedenden Teile stark vermehrt.

0,2940 g gaben 0,8484 CO_2 und 0,3198 H_2O.
0,2000 g „ 16,2 ccm Stickgas bei 16° und 745 mm Druck.

	Ber. für $C_{20}H_{36}N_2$	Gef.
C	78,87	78,70
H	11,93	12,17
N	9,20	9,38

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **13**, 881 (1880).
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **31**, 38 (1898).

Digitized by Google

2,6-Dimethylokten, $CH_2=C(CH_3)-(CH_2)_3-CH(CH_3)-C_2H_5$.[1])

Besser ist die Ausbeute an dem Hydrazon, wenn man Citronellal mit der Hälfte seines Gewichtes an Hydraziuhydrat 6 Stunden auf 160° erhitzt. Das Rohr enthält keinen Druck. Das abgeschiedene Öl wurde gewaschen, getrocknet und, da es sich bei der Destillation (15 mm) in das Azin zersetzte, direkt in Portionen von 7 g mit Natriumäthylat (1,5 g Na) 6 Stunden auf 170° erhitzt. Bei der Wasserdampfdestillation ging ein Öl über, das sich als ein Gemenge von Dimethylokten und Citronellol erwies, die durch Destillation leicht getrennt werden konnten.

Das Dimethylokten bildet eine leicht bewegliche Flüssigkeit, die bei 162° (743 mm Druck) siedet und angenehm riecht.

0,2662 g gaben 0,8352 CO_2 und 0,3484 H_2O.

	Ber. für $C_{10}H_{20}$	Gef.
C	85,62	85,57
H	14,38	14,64

Dichte $d_4^{18°} = 0{,}7558$; Brechungsindex $n_D^{18°} = 1{,}4303$.
Demnach Molekularrefraktion $M_D = 47{,}95$.
Ber.[2]) für $C_{10}H_{20}$ $M_D = 47{,}91$.

Der Kohlenwasserstoff ist *rechtsdrehend* wie das Citronellal.

3,587 g in 100 ccm alkoholischer Lösung ergaben im 2-dcm-Rohr $\alpha_D^{18°} = +0{,}65$.

$$[\alpha]_D^{18°} = +9{,}06.$$

7,968 g unter denselben Bedingungen $\alpha_D^{18°} = +1{,}48$, also

$$[\alpha]_D^{18°} = +9{,}27.$$

---

[1]) Die Lage der Doppelbindung ist aus der Konstitution des Citronellals abgeleitet unter der Voraussetzung, daß eine Verschiebung nicht eintritt.

[2]) Nach den Eisenlohrschen Atomrefraktionen; Zeitschr. phys. Chem. 75, 605 (1911).

Digitized by Google

Der Kohlenwasserstoff nimmt in Schwefelkohlenstofflösung bei 0° 2 At. Brom auf unter Bildung eines nicht erstarrenden Öles; dabei tritt etwas Bromwasserstoff auf.

Kaliumpermanganat wird leicht reduziert.

Chablay[1]) hat aus Citronellal einen Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{20}$ in unreinem Zustand erhalten, der um 6° höher siedet; über die Beziehungen beider Stoffe läßt sich nichts aussagen.

Neben dem Dimethylokten wurde auch Citronellol aufgefunden, das offenbar dem Rohhydrazon schon beigemengt war. Sein Siedepunkt liegt bei 221—222°.

0,1596 g gaben 0,4496 CO_2 und 0,1837 H_2O.

	Ber. für $C_{10}H_{20}O$	Gef.
C	76,83	76,80
H	12,90	12,88

III. Phenylhydrazone.

(Bearbeitet von *H. Mayen.*)

Versuche mit Benzalphenylhydrazon.

Verhalten gegen Natriumäthylat. 30 g des Hydrazons wurden mit 6 g Natrium in 75 ccm Alkohol 20 Stunden auf 165° erhitzt. Die Röhren enthielten keinen Druck. Bei der Wasserdampfdestillation gingen außer Ammoniak 8 g eines in Salzsäure löslichen Öles über, das sich als Anilin erwies. Der Rückstand enthielt eine sehr kleine Menge eines bei 268° schmelzenden Körpers und gab beim Ansäuern 16 g Benzoesäure; auch etwas Essigsäure wurde gefunden, deren Silbersalz 64,6 Proz. Ag enthielt (ber. 64,6).

Die Reaktion verläuft also im wesentlichen nach der Gleichung:

$$C_6H_5.CH{=}N.NH.C_6H_5 + 2H_2O = C_6H_5.COOH + C_6H_5NH_2 + NH_3.$$

In derselben Weise vollzieht sich die Umsetzung bei 210°, nur entsteht hierbei auch Äthylanilin (Siedepunkt 205—207°) infolge der Einwirkung des Äthylates auf das Anilin. (Gef. N 11,41; ber. für $C_8H_{11}N$ 11,56.)

[1]) Compt. rend. **143**, 125 (1906).

Digitized by Google

Das Äthylanilin gibt, ähnlich dem Methylanilin, bei Gegenwart von wenig Salzsäure mit Oxydationsmitteln, z. B. Eisenchlorid, eine tief grüne Lösung (sehr empfindliche Reaktion), und es scheiden sich dann, wenn die Lösung nicht zu sehr verdünnt ist, dunkelgrüne Flocken aus, die sich in Chloroform mit grüner Farbe lösen; die grüne Chloroformlösung wird bei Zugabe von etwas Natronlauge blau.

Verhalten bei der Destillation. Wenn man Benzalphenylhydrazon am Rückflußkühler etwa $^1/_2$ Stunde in schwachem Sieden hält, so entweicht viel Ammoniak und es geht beim Abdestillieren innerhalb 170—360° ein Öl über, das zum Teil erstarrt, während im Rückstand viel harzige Massen bleiben.

Die Krystalle schmolzen bei 125° und erwiesen sich als Stilben.

0,1082 g gaben 0,3710 CO_2 und 0,0667 H_2O.

	Ber. für $C_{14}H_{12}$	Gef.
C	93,27	93,51
H	6,72	6,89

In dem bis 195° überdestillierten Teil konnte Anilin, Benzaldehyd und Benzonitril nachgewiesen werden, letzteres durch Überführung in Benzamid (Schmelzpunkt 128°).

Furfurolphenylhydrazon.

Die Zersetzung dieses Phenylhydrazons (10 g) mittelst Natriumäthylat wurde in der oben angegebenen Weise durchgeführt. Mit Wasser flüchtig waren Ammoniak und Anilin, und aus dem angesäuerten Rückstand ließen sich 3,5 g reine Brenzschleimsäure ausäthern. Schmelzp. 133°.

0,2137 g gaben 0,4177 CO_2 und 0,0729 H_2O.

	Ber. für $C_5H_4O_3$	Gef.
C	53,57	53,31
H	3,6	3,82

Digitized by Google

Benzophenonphenylhydrazon.

15 g Phenylhydrazon wurden mit 5 g Natrium in 50 ccm Alkohol 16 Stunden auf 190° erhitzt. Starker Druck im Rohr. Mit Wasserdämpfen gingen Ammoniak, Anilin, Äthylanilin, außerdem Diphenylcarbinol über, das mittelst Salzsäure abgetrennt wurde; aus Äther-Ligroin lange Nadeln vom Schmelzp. 68°.

0,1431 g gaben 0,4457 CO_2 und 0,0850 H_2O.

	Ber. für $C_{13}H_{12}O$	Gef.
C	84,78	84,94
H	6,57	6,64

Im Destillationsrückstande befanden sich Essigsäure und 1,3 g Tetraphenyläthan, Schmelzp. 208°, das zur Analyse aus Benzol umkrystallisiert wurde.

0,1053 g gaben 0,3602 CO_2 und 0,0625 H_2O.

	Ber. für $C_{26}H_{22}$	Gef.
C	93,36	93,29
H	6,64	6,64

Bei langsam geleiteter Destillation des Benzophenonphenylhydrazons entstehen ebenfalls Ammoniak, Anilin, Tetraphenyläthan und harzige Produkte.

Acetophenonphenylhydrazon.

Nach 16stündigem Erhitzen von 5 Tln. Acetophenonphenylhydrazon mit 1 Tl. Natrium in 10 Tln. Alkohol wurde der farblose, sich am Licht rötende Rohrinhalt der Wasserdampfdestillation unterworfen. Es ging über neben Ammoniak und Anilin das Methylphenylcarbinol, das bei 202—204° siedete.

0,3301 g gaben 0,9545 CO_2 und 0,2399 H_2O.

	Ber. für $C_8H_{10}O$	Gef.
C	78,62	78,86
H	8,25	8,13

Sein Phenylurethan schmolz bei 94°. Im Destillierkolben blieb außer Essigsäure das α-Phenylindol, Schmelzpunkt 186°, zurück, das in einer Ausbeute von 40 Proz. der Theorie entstand.

Digitized by Google

Das Natriumäthylat wirkt also ähnlich dem Zinkchlorid bei der E. Fischerschen Reaktion.

Dieselben Produkte entstehen auch, wenn man das Acetophenonphenylhydrazon der Destillation unterwirft; die Ausbeute an α-Phenylindol ist dabei kleiner.

0,2637 g gaben 16,2 ccm Stickgas bei 21° und 758 mm Druck.

	Ber. für $C_{14}H_{11}N$	Gef.
N	7,25	7,12

Notiz betreffend die Konstitution der Orsellinsäure;

von *A. Thiel.*

(Eingelaufen am 27. August 1912).

Zur Beurteilung der Konstitution der Orsellinsäure haben neuerdings E. Fischer und K. Hoesch einen wichtigen Beitrag[1]) geliefert, auf Grund dessen sie zu der Folgerung kommen, daß in der Orsellinsäure das eine Hydroxyl zum Carboxyl p-ständig ist.

Sie nehmen nun an, daß der einzige bisher bekannte Hinweis auf diese Konstitution der Orsellinsäure in den Messungen der Affinitätskonstanten der Orsellinsäure sowie der Paraorsellinsäure einerseits und der Resorcylsäuren (COOH:OH:OH) 1:2:4 bzw. 1:2:6 andererseits durch W. Ostwald[2]) begründet sei, aus denen sich gleiche Größenordnung der Stärke für die Orsellinsäure

[1]) Diese Annalen **391**, 349 (1912).

[2]) Zeitschr. f. phys. Chem. **3**, 249, 254 (1889).

Digitized by Google

und die Resorcylsäure 1:2:4 und auf der anderen Seite für die Paraorsellinsäure und die Resorcylsäure 1:2:6 ergibt.

Diese Annahme bedarf einer Berichtigung. Es ist vor einiger Zeit bereits festgestellt worden[1]), daß die Paraorsellinsäure scharf einbasisch, die Orsellinsäure dagegen zweifellos zweibasisch ist. Dieser Befund spricht zusammen mit der weiteren bekannten Tatsache, daß Hydroxyl in Orthostellung zu einer Carboxylgruppe keine erkennbaren sauren Eigenschaften besitzt, ganz eindeutig für die Konstitution 1:2:4 bei der Orsellinsäure und 1:2:6 bei der Paraorsellinsäure.

Es handelt sich in unserem Falle also nicht um die Ermittelung einer bestimmten physikalischen Eigenschaft, wie man vielleicht aus der Anwendung der Leitfähigkeitsmessung bei dem letztgenannten Nachweise schließen könnte, sondern um die Festlegung einer Eigenschaft im gewöhnlichen chemischen Sinne. Die Messung des Leitvermögens war nur ein (allerdings sehr empfindliches) Mittel zur Erkennung des Titrationsendpunktes, auch für die einzelnen Wertigkeitsstufen. Daß sich dabei auch gewisse Schlüsse auf die Stärke der einzelnen Säurestufen ziehen lassen, ist ein weiterer Vorzug der genannten Methode (der „Leitfähigkeitstitration") und im übrigen eine Sache für sich.

Mithilfe der Leitfähigkeitstitration wird sich, wie vorauszusehen ist, fernerhin nachweisen lassen, daß die Everninsäure scharf einbasisch reagiert, während die isomere β-Methylätherorsellinsäure gleich der Orsellinsäure zweibasisch ist. Eine solche Prüfung wäre ge-

---

[1]) A. Thiel, A. Schumacher und H. Roemer, Zur Kenntnis der sauren Funktion des aromatischen Hydroxyls, Ber. d. d. chem. Ges. **38**, 3860 (1905).

A. Thiel und H. Roemer, Vergleichende Untersuchungen über Basizität und Stärke von Säuren und Phenolen, Zeitschr. f. phys. Chem. **63**, 711 (1908). Besonders S. 748 ff.

Digitized by Google

eignet, neues, unabhängiges Material zur Beurteilung der Konstitution der beiden Monomethylätherderivate der Orsellinsäure beizubringen, und scheint daher empfehlenswert.

Marburg a. L.

(Geschlossen den 31. Oktober 1912.)

Digitized by Google

Abspaltung aromatisch gebundenen Wasserstoffs und Verknüpfung aromatischer Kerne durch Aluminiumchlorid;

von *Roland Scholl* und *Christian Seer.*

[Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Graz.]

(Eingelaufen am 27. August 1912.)

Inhaltsübersicht des theoretischen Teils: 1. Bekannte Methoden. 2. Neue Methode. 3. Synthese des Benzanthrons und einfacher Benzanthronderivate. 4. Synthese des lin. Phthaloylbenzanthrons. 5. Ausbau des Pyrens zu Pyranthron. 6. Isomere Diacylderivate des Pyrens und Konstitution des Pyrenchinons. 7. Konstitution und Synthese des Violanthrons. 8. Verknüpfung aromatischer Kerne bei heterocyclischen Verbindungen. 9. Anwendungsbereich der neuen Methode. 10. Wirkungsweise des Aluminiumchlorids. 11. Ausblicke.

Theoretischer Teil.

1. Bekannte Methoden.

Zum Verknüpfen aromatischer Kerne durch Abspaltung aromatisch gebundenen Wasserstoffs stehen uns zwei Wege offen. Einmal der Weg der Oxydation, der weder in bezug auf die oxydierbaren Stoffe, noch in bezug auf die verwendbaren Oxydationsmittel einer allgemeineren Beschränkung zu unterliegen scheint. Denn sowohl Phenole, aromatische Amine, Azokörper u. a. mehr als auch die damit verglichen widerstandsfähigeren aromatischen Kohlenwasserstoffe und heterocyclische Analoga der selben, wie Thiophen und seine Derivate[1]), sind mit den verschiedenartigsten sauren wie alkalischen Mitteln

[1]) Töhl, Ber. d. d. chem. Ges. 27, 666 (1894). Töhl und Eberhard, ebenda 26, 2948 (1893).

Digitized by Google

in der angegebenen Richtung oxydiert worden.[1]) In der Praxis ist dieser Weg immerhin beschränkt, indem, abgesehen von Nebenreaktionen, namentlich dort, wo schärfere Oxydationsmittel angewendet werden müssen, die primären Oxydationsprodukte bisweilen nicht gefaßt, sondern nur in Form von Abbauprodukten nachgewiesen werden können. So erhält man zwar aus Naphthalin mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure u. a. 1,1'-Binaphthyl[2]), dagegen aus Benzol unter denselben Bedingungen an Stelle von Biphenyl Benzoesäure.[3])

Der zweite Weg zur Verknüpfung aromatischer Kerne durch Abspaltung aromatisch gebundenen Wasserstoffs ist der Weg der pyrogenen Synthese. Diese Reaktion, welche lange vor ihrer zielbewußten Anwendung bei der trocknen Destillation der Steinkohlen und anderer Pflanzenprodukte zur Ausführung gelangte, wo sie bei der Entstehung von Biphenyl, Benzerythren, Fluoren, Biphenylenoxyd, Carbazol u. a. eine Rolle spielt[4]), hat ihr Musterbeispiel in der von Berthelot entdeckten pyrogenen Umwandlung von Benzol in Biphenyl gefunden.

---

[1]) Zusammenstellungen in Elbs, Die synthet. Darstellungsmethoden der Kohlenstoffverbindungen, Bd. II (1891), S. 17—29. Weyl, Die Methoden der organischen Chemie (1911) in den Abschnitten „Oxydation" von Stoermer, S. 70 und „Kondensation" von Kempf, S. 332. Weitere Angaben über neuere Literatur bei Brass, Ber. d. d. chem. Ges. **45**, 2529 (1912) und bei Kehrmann und Micewicz, ebenda **45**, 2641 (1912). Die Verknüpfung aromatischer Kerne in der oxydierenden Alkalischmelze von Phenolen [Barth und Schreder, Monatsh. **4**, 176 (1883); **5**, 589 (1884); Elbs, Die synthetischen Darstellungsmethoden, Bd. II (1891), S. 8] und Benzolcarbonsäuren [Barth und Schreder, Monatsh. **3**, 645, 808 (1882)] nimmt insofern eine Sonderstellung ein, als dabei Wasserstoff verfügbar werden muß.

[2]) Lossen, diese Annalen **144**, 78 (1867). W. Smith, Journ. chem. Soc. **35**, 225 (1879).

[3]) Carius, diese Annalen **148**, 50 (1868).

[4]) Zur Frage der Aufbaureaktionen bei der trocknen Destillation der Steinkohlen vgl. R. Meyer, Ber. d. d. chem. Ges. **45**, 1615 (1912).

Digitized by Google

Auch hier sind es hauptsächlich aromatische Kohlenwasserstoffe, Phenole und aromatische Amine, die, auf Rotglut erhitzt, aromatisch gebundenen Wasserstoff verlieren unter Verknüpfung der von diesem Verluste berührten Kerne.[1])

Auch diese pyrogenen Synthesen sind in ihrer Anwendbarkeit beschränkt. Nur in wenig Fällen werden die für die Einleitung der gewünschten Reaktionen nötigen hohen Temperaturen ohne weitergehende Zersetzung der Ausgangs- oder Endprodukte vertragen. Auch verlaufen gewöhnlich verschiedene pyrogene Synthesen nebeneinander, so daß die Ausbeuten an den einzelnen Produkten erniedrigt, die Schwierigkeiten der Reinigung erhöht werden.

Der Gedanke drängt sich auf, diese Schwierigkeiten durch katalytische Beschleunigung der Abspaltungsgeschwindigkeit des aromatisch gebundenen Wasserstoffs zu beseitigen und die Reaktionen schon bei Temperaturen in den Bereich praktischer Verwendbarkeit treten zu lassen, bei welchen die erwähnten Übelstände noch nicht oder nicht in gleichem Maße vorhanden sind.

2. Die neue Methode.

Katalytische Beschleuniger für die Abspaltung von Wasserstoff sind bekanntlich die zuerst von Sabatier und seinen Mitarbeitern bei ihren schönen Arbeiten über die Hydrierung und Dehydrierung organischer Verbindungen benutzten fein verteilten Metalle. Aber die Wirkung dieser Katalysatoren macht vor dem Wasserstoff *aromatischer* Kerne halt.[2])

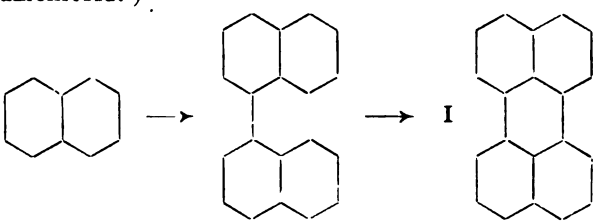
---

[1]) Zusammenstellung bei Elbs, Synthetische Darstellungsmethoden, Bd. II (1891), S. 2—8.

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **44**, 1998 (1911); siehe auch den Abschnitt über Katalyse von Szelinski in Weyls Methoden der organischen Chemie, Bd. II, 287 (1909) und Zelinsky, Ber. d. d. chem. Ges. **44**, 3121 (1911). Ob bei den Versuchen von Sabatier und Mailhe [Compt. rend. **151**, 492 (1910)] über die katalytische Darstellung von

Digitized by Google

Dagegen ist vom wasserfreien Aluminiumchlorid an vereinzelten Beispielen schon lange bekannt, daß es imstande ist, aromatisch gebundenen Wasserstoff bei verhältnismäßig niederen Temperaturen abzuspalten. Schon Friedel und Crafts haben, was sich in der deutschen Sammelliteratur nicht verzeichnet findet, aus Benzol durch Aluminiumchlorid bei 180—200° u. a. *Biphenyl*, aus Naphthalin schon unter 100° *2,2'-Binaphthyl* erhalten.[1]) Wir selbst haben dann im Verein mit R. Weitzenböck[2]) gezeigt, daß die Kondensation des Naphthalins durch Aluminiumchlorid auch in α-Stellung erfolgen kann, durch den von uns geführten Nachweis der Entstehung von *Perylen* (I) beim Verbacken sowohl von Naphthalin bei 180°, als auch von 1,1'-Binaphthyl bei 140° mit Aluminiumchlorid.[3])



Diaryläthern durch Überleiten von Phenolen über überhitzte Thorerde auch die zwischen 450 und 500° als Nebenprodukte auftretenden *Biphenylenoxyde* ihre Entstehung, soweit die Herstellung der Biphenylbindung in Frage kommt, der katalytischen Wirkung des Thoroxyds verdanken, ist aus den Angaben der Autoren nicht ersichtlich.

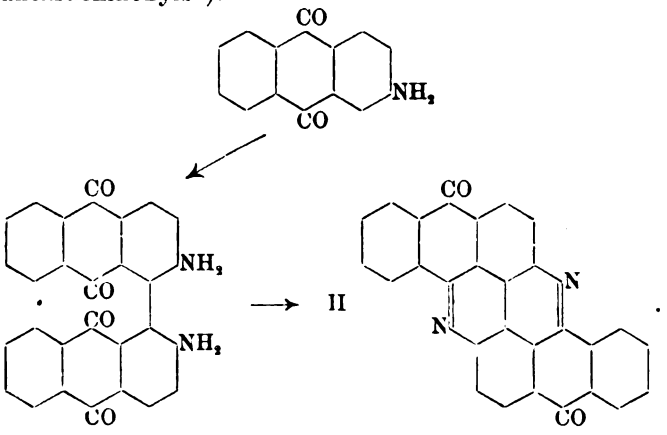
[1]) Comp. rend. **100**, 692 (1885); vgl. Wegscheider, Ber. d. d. chem. Ges. **23**, 3200 (1890) und Annie Homer, Journ. chem. Soc. **91**, 1103; Zentralbl. **1907**, II, 600.

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **43**, 2202 (1910).

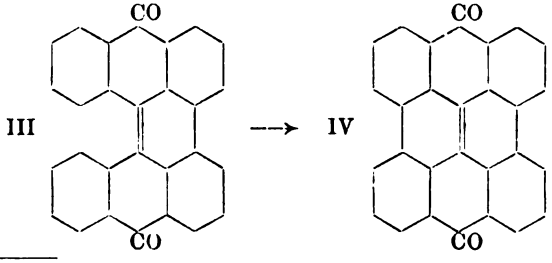
[3]) Zu all diesen durch Aluminiumchlorid bewirkten Synthesen sind die katalytisch nicht beeinflußten Vergleichsreaktionen auf pyrogenem Gebiete bekannt. Vom Übergang des Benzols in Biphenyl ist vorhin schon die Rede gewesen. Weniger bekannt ist, daß W. Smith aus Naphthalin auf pyrogenem Wege alle drei möglichen Binaphthyle erhalten hat [Ber. d. d. chem. Ges. **9**, 467 (1876); **10**, 1603 (1877)] und anscheinend sogar Perylen, allerdings in unreiner Form (Schmelzp. 250—255 statt 264—265°). In Beil-

Digitized by Google

Entsprechende Beobachtungen liegen auf dem Anthracengebiete vor. Beim Verbacken von 2-Aminoanthrachinon mit Aluminiumchlorid entsteht Flavanthren[1]) (II), wahrscheinlich über die Vorstufe des 2,2'-Diamino-1,1'-dianthrachinonyls[2]):



und meso-Benzdianthron wird, nach Versuchen, die der eine von uns mit Mansfeld ausgeführt hat, durch Aluminiumchlorid bei 140—145° glatt in meso-Naphthodianthron verwandelt.[3])



steins Handbuch, 3. Aufl., II, 295, ist freilich nur vermerkt, daß Naphthalin, mit Antimontrichlorid oder Zinntetrachlorid durch hocherhitzte Röhren geleitet, in die Binaphthyle verwandelt werde. Aus den Quellen ist aber ersichtlich, daß auch Naphthalin für sich allein in dieser Weise reagiert.

[1]) B. A. S. F., D. R.-P. 136015 (R. Bohn).

[2]) Diese Annahme erscheint mir heute wahrscheinlicher als die früher [Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 1693 (1907)] entwickelte. Scholl.

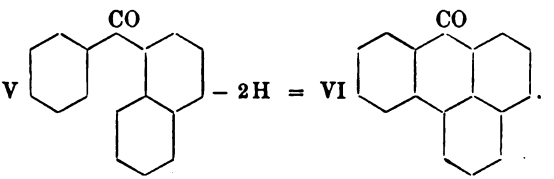
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **43**, 1737 (1910).

Digitized by Google

Der auffallend glatte Verlauf der zuletzt genannten Reaktion ist nun für uns die Veranlassung gewesen, weitere aromatische Verbindungen in derselben Richtung zu untersuchen. Diese Versuche sind von unerwartet günstigem Erfolge gewesen und haben erkennen lassen, daß man durch Zusammenbacken namentlich aromatischer Ketone mit Aluminiumchlorid bei Temperaturen von etwa 80—140° besonders in solchen Fällen aromatische Kerne verknüpfen kann, wo, wie bei zweien der oben angeführten Beispiele (Perylen und meso-Naphthodianthron), der Austritt von Wasserstoff die Bildung neuer Ringe zur Folge hat.

3. Synthese des Benzanthrons und einfacher Benzanthronderivate.

Wenn man *α-Naphthylphenylketon* mit Aluminiumchlorid bei 140° zusammenbäckt, erhält man in guter Ausbeute und im Zustande großer Reinheit das zuerst von Bally und dem einen von uns[1]) durch Einwirkung von Glycerin und Schwefelsäure auf Anthranol dargestellte *Benzanthron*:



Der Wasserstoff wird dabei nur zum kleinen Teile in freier Form entbunden. Bei einem quantitativen Versuche erhielten wir nur 6 Proz. der theoretisch möglichen Menge. Der größte Teil wird in Reduktionsvorgängen verbraucht — wie ja bisweilen auch bei der katalytischen Wirkung fein verteilter Metalle[2]), — in

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **44**, 1656 (1911).

[2]) Z. B. geben ungesättigte Alkohole bei 300° über Kupfer geleitet zu 50 Proz. die gesättigten Aldehyde. Sabatier und Senderens, Comp. rend. **136**, 983 (1903). Bouveault, Bull. (4) **3**, 121 (1908).

Digitized by Google

erster Linie wohl für die Bildung von *Dihydrobenzanthron*[1]), vielleicht auch von *Benzanthren* und *Dihydrobenzanthren*[2]), lauter autoxydablen Stoffen, die wahrscheinlich bei Gegenwart von wasserfreiem Aluminiumchlorid besonders leicht zu Benzanthron zurückoxydiert werden, in ähnlicher Weise wie Dimethylanilin bei Gegenwart von Aluminiumchlorid an der Luft zu Tetramethylbenzidin oxydiert wird.[3])

Wasserfreies Eisenchlorid, das wegen seiner gleichzeitig kondensierenden und oxydierenden Eigenschaften gute Erfolge erwarten ließ, wirkt zwar auf α-Naphthylphenylketon unter Bildung von Benzanthron, bleibt aber bezüglich Ausbeute und Reinheit des letzteren weit hinter Aluminiumchlorid zurück.

Der Übergang des α-Naphthylphenylketons mit Aluminiumchlorid in Benzanthron ist ein typisches Beispiel für eine ganz allgemeine Reaktion. *Aromatische Mono- und Polyketone, die wenigstens eine freie Peristellung zu einem Ketoncarbonyl enthalten, erleiden diese Kondensation in derselben Weise.*

Wir haben die Reaktion zunächst auf einfache, dann auf entferntere Derivate des α-Naphthylphenylketons ausgedehnt.

Die drei *α-Naphthyltolylketone* haben sich mit Leichtigkeit zu *Methylbenzanthronen* kondensieren lassen. Während die Konstitution der Produkte aus α-Naphthyl-o- und -p-tolylketon aus der Bildungsweise unzweideutig hervorgeht, kommen für das Produkt aus *α-Naphthyl-m-tolylketon* zwei Formeln in Frage, die eines 6- und 8-Methyl-1,9-benzanthrons.[4])

---

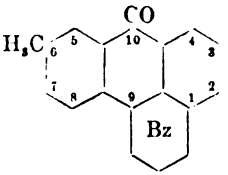
[1]) Bally und Scholl, Ber. d. d. chem. Ges. **44**, 1666 (1911).

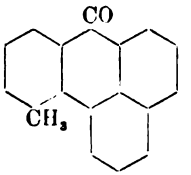
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **44**, 1667 (1911).

[3]) Giraud, Bull. (3) **1**, 691 (1889).

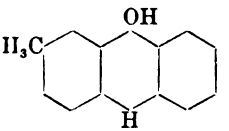
[4]) Über die Bezeichnung der Benzanthronderivate und anderer hochgegliedeter Anthracenderivate siehe Scholl, Ber. d. d. chem. Ges. **44**, 1662 (1911) und Scholl und Eberle, Monatsh. **32**, 1048 (1911).

Digitized by Google

VII 

VIII 

Die von uns erhaltene Verbindung hat sich nach Bally (Privatmitteilung) als identisch erwiesen mit einem von Bertram Mayer[1]) aus 2-Methylanthranol-9 (durch Kondensation von 4-Methyldiphenylmethan-2'-carbonsäure),



Glycerin und Schwefelsäure dargestellten Methylbenzanthron vom Schmelzp. 170°. Da für dieses die zweite Formel (VIII) ausgeschlossen ist, kann das Kondensationsprodukt des α-Naphthyl-m-tolylketons nur *6-Methyl-1,9-benzanthron* sein.

Aus *α-Naphthyl-p-biphenylylketon*, $C_6H_5.C_6H_4.CO.C_{10}H_7$, erhielten wir *7-Phenyl-1,9-benzanthron*.

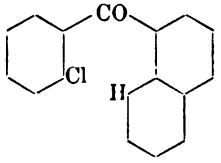
4-Oxy-α(1)-naphthylphenylketon, $C_6H_5.CO.C_{10}H_6.OH$, lieferte als Hauptprodukt *2-Oxydihydro-1,9-benzanthron*, das in alkalischer Lösung an der Luft in *2-Oxy-1,9-benzanthron* übergeht, aber infolge seiner verhältnismäßigen Beständigkeit unschwer in reiner Form gefaßt werden konnte. Die reduzierende Wirkung des abgespaltenen Wasserstoffes tritt also hier besonders augenfällig zutage.

α-Naphthyl-o-chlorphenylketon, das wir auf sein Verhalten gegen Aluminiumchlorid prüften, um festzustellen, ob es in normaler Weise unter Abspaltung zweier Wasserstoffe in 5-Chlor-1,9-benzanthron oder etwa unter Abspaltung von Chlorwasserstoff in 1,9-Benzanthron selbst übergehe, reagierte merkwürdigerweise nicht. Ob diesem Versagen eine allgemeine Eigenschaft der α-Naphthyl-

[1]) Französ. Pat. 407593 der Gesellschaft für chemische Industrie in Basel.

Digitized by Google

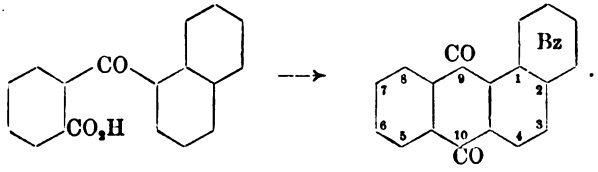
halogenphenylketone zugrunde liegt, oder ob es durch die besondere Natur der o-Chlorverbindung verursacht wird, etwa dadurch, daß sich das Chlor in nächste Nähe zu dem durch die Wirkung des Aluminiumchlorids gelockerten Naphthalinwasserstoff begibt, entsprechend dem Formelbilde:

IX 

,

das hier auch die *Konfiguration* der Molekel zum Ausdruck bringen soll, muß durch Ausdehnung der Versuche auf die m- und p-Chlorverbindung entschieden werden.

Unter den einfachen Derivaten des α-Naphthylphenylketons wäre noch die *α(1)-Naphthylphenylketon-2'-carbonsäure* (α-Naphthoyl-o-benzoesäure) zu erwähnen. Wird dieselbe mit 3 Tln. Aluminiumchlorid 2 Stunden auf 130° erhitzt, so entsteht, wie nach ihrem Verhalten gegen andere Kondensationsmittel zu erwarten war, nicht 1,9-Benzanthron-5-carbonsäure, sondern *1,2-Benzanthrachinon* („Naphthanthrachinon"):



.

4. Synthese des lin. Phthaloylbenzanthrons.

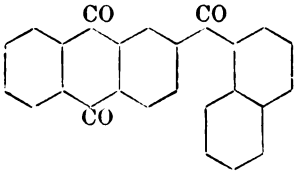
Um die neue Benzanthronsynthese auch an einem entfernteren Derivate zu prüfen, haben wir 2-Anthrachinonyl-α-naphthylketon, das wir aus Anthrachinon-2-carbonsäurechlorid und Naphthalin nach Friedel und Crafts neben der β-Naphthylverbindung erhielten, mit Aluminiumchlorid bei etwa 140° verbacken und auch hier die Brauchbarkeit der Methode bestätigt gefunden.

Die Kondensation erfolgt unter Beteiligung der

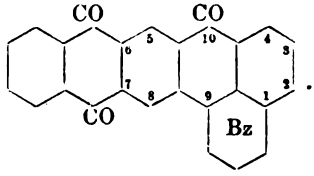
Digitized by Google

β-Stellung des Anthrachinonkernes wie bei der Nitrierung des 2-Amino- bzw. 2-Nitraminoanthrachinons[1]), also unter Bildung des 6,7-Phthaloyl-1,9-benzanthrons (XI):

X

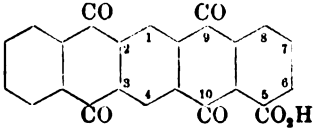


XI

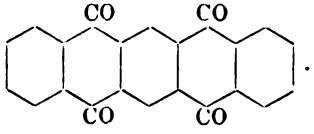


Der Beweis dafür liegt in dem Verhalten der Verbindung bei der Oxydation. Durch Chromsäure wird sie abgebaut zu einer 2,3-Phthaloylanthrachinon-5-carbonsäure (XII), die, der Sublimation unterworfen, unter Kohlendioxydverlust übergeht in das von Philippi[2]) aus Pyromellithsäureanhydrid mit Benzol und Aluminiumchlorid dargestellte lin. oder 2,3-Phthaloylanthrachinon (XIII):

XII



XIII



Während 2-Anthrachinonyl-α-naphthylketon (X) nur schwache Verwandtschaft zur ungebeizten Pflanzenfaser zeigt, ist 6,7-Phthaloyl-1,9-benzanthron (XI) ein ausgesprochener Küpenfarbstoff, der aus grüner Küpe kräftige Färbungen erzeugt. Schmelzendes alkoholisches Kali verwandelt es in ein schwarzblaues hochmolekulares Farbprodukt, wahrscheinlich *6,7,6',7'-Diphthaloylviolanthron*, worüber in einer späteren Mitteilung berichtet werden wird.

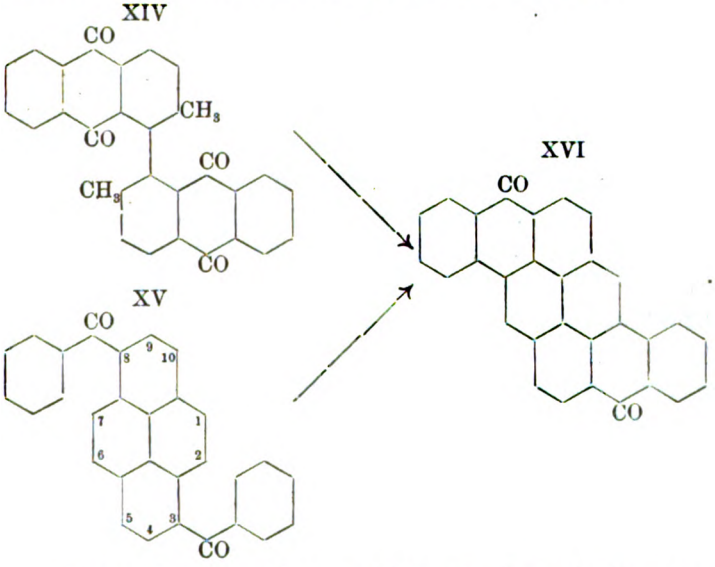
5. Ausbau des Pyrens zum Pyranthron.

Die neue Methode hat uns in den Stand gesetzt der chemischen Verwandtschaft des seinerzeit von

[1]) Scholl, Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 4431 (195).
[2]) Monatsh. **32**, 631 (1911).

Digitized by Google

dem einen von uns aus 2,2′-Dimethyl-1,1′-dianthrachinonyl (XIV) synthetisierten *Pyranthrons*[1]) (XVI) mit *Pyren* einen direkten experimentellen Ausdruck zu verleihen. Durch Benzoylieren von Pyren erhält man nämlich — was wir als besonders günstige Fügung begrüßen mußten — neben Mono- und Tribenzoylpyren ein *Dibenzoylpyren* (XV), das beim Verbacken mit wasserfreiem Aluminiumchlorid in *Pyranthron* übergeht:



Diese Synthese ist zugleich ein Beweis für den Eintritt der Benzoyle in die Stellungen 3 und 8 des Pyrens.

Auf die angegebene Weise müssen sich zahlreiche Farbstoffe der Pyranthronreihe gewinnen lassen. So haben wir zunächst ein auf anderem Wege vergeblich angestrebtes Ziel[2]) erreicht, nämlich die Synthese von *Dibenzpyranthronen*, indem wir 3,8-Di-*α*- und 3,8-Di-*β*-naphthoylpyren mit Aluminiumchlorid zusammenbuken.

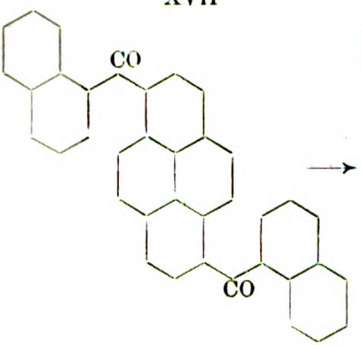
[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **43**, 346 (1910).

[2]) Siehe Scholl und Tritsch, Monatsh. **32**, 997 (1911). Scholl und Neuberger, ebenda **33**, 507 (1912).

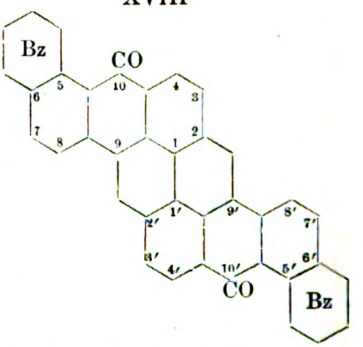
Digitized by Google

3,8-Di-α-naphthoylpyren reagiert dabei nach folgendem Schema:

XVII



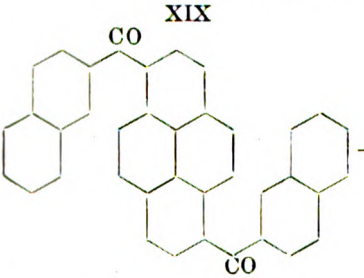
XVIII



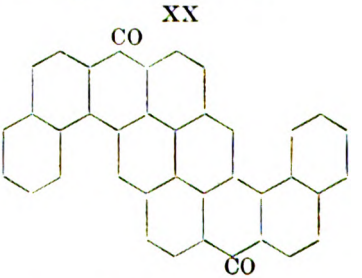
unter Bildung von 5,6,5′,6′-Dibenzpyranthron[1]) (XVIII).

Für *3,8-Di-β-naphthoylpyren* sind zwei Reaktionsmöglichkeiten vorhanden, indem die Kondensation entweder in die ortho-*α*- oder in die ortho-*β*-Stellungen der Naphthalinkerne erfolgen kann. Da im allgemeinen eine Neigung zur Entstehung angularer Anthrachinonderivate besteht, erfolgt die Kondensation wahrscheinlich in die ortho-*α*-Stellungen, entsprechend folgendem Schema:

XIX



XX



unter Bildung von *7,8,7′,8′-Dibenzpyranthron.*

Diese Farbstoffe erzeugen aus blauer Küpe bedeutend rötere Färbungen als Pyranthron, die *β*-Naphthoylderivate wieder rötere als die *α*-Naphthoylderivate. Ihre Darstellung auf diesem Wege ist aber ohne tech-

[1]) Betr. Bezifferung siehe Scholl, sowie Scholl und Eberle a. a. O.

Digitized by Google

nische Bedeutung, denn die einzige ergiebige, seinerzeit von G. Goldschmiedt entdeckte Quelle für Pyren, das bei der Quecksilbergewinnung in *Idria* auftretende Stuppfett, ist seit dem Aufgeben des alten Muffelofenbetriebes im Jahre 1882 versiegt.[1])

6. Isomere Diacylderivate des Pyrens und Konstitution des Pyrenchinons.

Bei der Einwirkung von α- und β-Naphthoylchlorid auf Pyren bei Gegenwart von Aluminiumchlorid entstehen je *zwei isomere Dinaphtoylpyrene* und vermutlich in Übereinstimmung damit bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auch zwei isomere Dibenzoylpyrene. Nur wird in letzterem Falle das zweite, vielleicht leichter lösliche, aber nicht von uns gefaßte sofort weiter benzoyliert zu dem leicht isolierbaren Tribenzoylpyren.

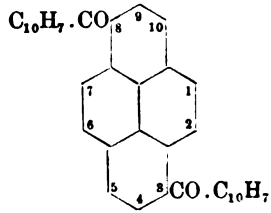
Was die Konstitution der zwei isomeren Paare Dinaphthoylpyrene anbelangt, so ist bei den höher schmelzenden und zugleich schwerer löslichen, da sie, mit Aluminiumchlorid verbacken, leicht in Pyranthronfarbstoffe übergehen, der Ort der Substitution einwandfrei bestimmt. Es können nur 3,8-Derivate sein. Die zwei Säurereste haben also hier dem zentralen (beim oxydativen Abbau des Pyrens zur Naphthalintetracarbonsäure erhalten bleibenden) Naphthalinkern des Pyrens benachbarte Kohlenstoffatome aufgesucht. Da solche Kohlenstoffatome im ganzen vier vorhanden sind, aber der Eingriff zweier Acyle in denselben Benzolkern, also unter Bildung von 3,5-Diderivaten des Pyrens, nach allen diesbezüglichen Erfahrungen weniger leicht erfolgen wird, als in die zwei getrennten Kerne, so dürften das niedrig schmelzende Di-α- und Di-β-naphthoylpyren 3,10-Diderivate sein:

---

[1]) Vgl. Bamberger, Philip, diese Annalen **240**, 160 (1887). Der „Stupp" und das daraus gewonnene Stuppfett in Idria verdankten ihren hohen Gehalt an Pyren vielleicht einer katalytischen Wirkung des Quecksilberdampfes bei der Destillation der Erze.

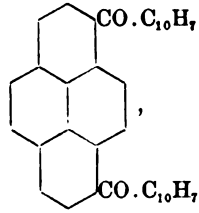
Digitized by Google

XXI



höher schmelzende Dinaphthoylpyrene; geben Pyranthronfarbstoffe.

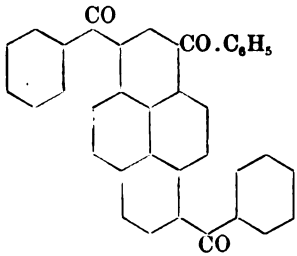
XXII



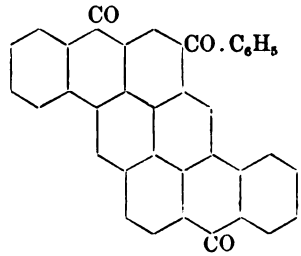
tiefer schmelzende Dinaphthoylpyrene; geben in reiner Form wahrscheinlich keine Pyranthronfarbstoffe[1]).

Das *Tribenzoylderivat* ist, wie aus denselben Überlegungen zu schließen, vermutlich *3,5,8-Tribenzoylpyren*. Es wurde, mit Aluminiumchlorid bei 155—160° verbacken, zu einem von Pyranthron sehr wenig verschiedenen Farbstoffe kondensiert, einem Monobenzoylpyranthron, dem, die Annahme über die Konstitution des Tribenzoylpyrens als richtig vorausgesetzt, nur die Formel eines *3-Benzoylpyranthrons* zukommen kann:

XXIII



XXIV



[1]) Die tiefer schmelzenden, hier als 3,10-Diderivate angesprochenen Dinaphthoylpyrene haben uns zwar beim Verbacken mit Aluminiumchlorid gleichfalls Pyranthronfarbstoffe ergeben, aber in so geringer Menge, daß der Befund auf nicht vollkommen entfernbare Verunreinigungen durch die höher schmelzenden Isomeren zurückgeführt werden muß. Diese Annahme wird durch unsere unten mitgeteilten Beobachtungen bei den Thenoylpyrenen gestützt. Wir erhielten zwei isomere Di-α-thenoylpyrene in ganz reiner Form, deren eines, höher schmelzendes, mit Aluminiumchlorid verbacken, einen pyranthronartigen Farbstoff, das andere dagegen ein Farbstoffprodukt von ganz anderem Charakter ergab.

Digitized by Google

Diese Betrachtungen lassen eine Nutzanwendung zu auf die Frage nach der Konstitution des *Pyrenchinons*. Von den seinerzeit von Bamberger und Philip[1]) für das von Graebe aufgefundene Pyrenchinon aufgestellten Formeln kommt heute nur noch die von G. Goldschmiedt[2]) und Langstein[3]) befürwortete eines *3,10-Diketopyrens* in Frage. Nach den vorangehenden Betrachtungen über die Isomeren Diacylpyrene kann aber auch diese nicht mehr als der allein mögliche Ausdruck der Tatsachen betrachtet werden. Bei Verbindungen mit kondensierten Kernen, wie z. B. Phenanthren und Anthracen, die leicht zu ihren Chinonen oxydierbar sind, setzt im allgemeinen die Friedel-Craftssche Reaktion mit Säurechloriden oder Säureanhydriden an denselben Stellen ein wie die Oxydation. Phenanthren liefert 9,10-Dibenzoylphenanthren[4]), Anthracen mit Benzoylchlorid anscheinend vorwiegend meso-Benzoylanthracen[5]), mit Phthalsäureanhydrid meso-Anthroylbenzoesäure[6]), aus Naphthalin entstehen weit überwiegend α-Naphthalinderivate. Man darf daher von vornherein annehmen, daß auch beim Pyren Oxydation und Friedel-Craftssche Reaktion an denselben Stellen angreifen. Der Bamberger-Goldschmiedtschen Auffassung des Pyrenchinons als eines *3,10-Diketopyrens* ist also die eines *3,8-Diketopyrens* als gleichwertig an die Seite zu stellen. Eine Entscheidung zwischen den beiden Formeln haben wir durch oxydativen Abbau des 3,8-Dibenzoylpyrens mit Chromsäure herbeizuführen versucht. Wir erhielten ein Oxydationsprodukt, das zunächst äußerlich, in der

---

[1]) Diese Annalen **240**, 158 (1887).

[2]) Diese Annalen **351**, 230 (1907).

[3]) Monatsh. **31**, 861 (1910).

[4]) Willgerodt, Albert, Journ. pr. Chem. [2] **84**, 383 (1911).

[5]) Lippmann und Mitarbeiter, Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 2249 (1899); **33**, 3086 (1900); **34**, 2766 (1901). Perrier, ebenda **33**, 816 (1900).

[6]) Heller, Ber. d. d. chem. Ges. **45**, 669 (1912).

Digitized by Google

Farbe, mit einem uns von Hrn. G. Goldschmiedt gütigst zur Verfügung gestellten, nicht gereinigten Pyrenchinon vollkommen übereinstimmte. Es bestand aber noch zum größten Teile aus unverändertem Dibenzoylpyren, und wir konnten es bei der geringen Menge verfügbarer Substanz davon nicht befreien. Aber es zeigte die bekannte charakteristische Farbenreaktion des Pyrenchinons mit alkoholischer Natronlauge in genau derselben Weise wie das Vergleichspräparat. Wir halten es daher für höchst wahrscheinlich, daß das bei der Oxydation des Pyrens entstehende Pyrenchinon ein 3,8-Derivat ist wie das Dibenzoylpyren.

7. Konstitution und Synthese des Violanthrons.

O. Bally hat die merkwürdige und wichtige Entdeckung gemacht, daß Benzanthron beim Verschmelzen mit reinen oder alkoholischen Ätzalkalien in einen Küpenfarbstoff von bis dahin unbekannter Art verwandelt wird[1]), den er wegen der (blaustichig) violetten Färbungen und der an Indanthren erinnernden Eigenschaften *Violanthren*[2]) nannte, ein Name, den wir unter Hinweis auf die Ketonnatur des Körpers durch „*Violanthron*“ ersetzen. Benzanthron verliert bei dieser Umwandlung 2 Atome Wasserstoff[3]), so daß der Vorgang vergleichbar wird

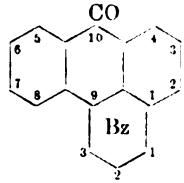
[1]) B. A. S.-F., D. R.-P. 185221; Ber. d. d. chem. Ges. **38**, 195 (1905). Benzanthronderivate, mit Ausnahme der hydroxylierten, nitrierten und teilweise auch der amidierten Benzanthrone reagieren in gleicher Weise (D. R.-P. 188193), desgleichen „Benznaphthanthrone“ (D. R.-P. 185223) und „Benzanthronchinoline“ (D. R.-P. 172609). Von den Aminobenzanthronen gibt das der Anmeldung Höchst F. 23880 (Buntrocks Zeitschr. für Farbenindustrie, VII, 150 [1908]), dem die Konstitution eines 2-Amino-1,9-benzanthrons zukommt, in der Kalischmelze unter Ammoniakverlust in der Hauptsache Violanthron (O. Bally, Privatmitteilung). Zusammenstellung der Patentliteratur bei R. Bohn, Ber. d. d. chem. Ges. **43**, 1002 (1910) und Staeble, Chem. Ztg. **1910**, S. 775.

[2]) „Indanthrendunkelblau BO“ des Handels.

[3]) Auch hier wird, wie z. B. in der Indanthrenschmelze des β-Aminoanthrachinons [B. A. S.-F., D. R.-P. 129845 (R. Bohn);

Digitized by Google

mit der Entstehung von Indanthren aus 2- oder 1-Aminoanthrachinon[1]), wo allerdings eines der beiden Wasserstoffatome der Amidogruppe entstammt. Es war offenbar diese Analogie, welche Bally veranlaßte, auch die Konstitution der neuen Verbindung in ähnlicher Weise aus dem Ausgangsstoffe abzuleiten, wie das bei der Feststellung der Konstitution des Indanthrens geschehen ist, durch die Annahme, daß wie dort, so auch hier, aus je 3 Atomen zweier Molekeln ein neuer, zwischen die beiden Molekülreste tretender Sechsring gebildet wird. Beim Benzanthron



kommen für eine solche Verknüpfung nur die beiden Kohlenstoffatome 2 und Bz-1 in Frage. Aber die Verknüpfung zweier Molekülreste an diesen Stellen kann zu zwei verschiedenen Gebilden führen, je nachdem die Reste symmetrisch — 2,2′ und Bz 1,Bz 1′ — oder unsymmetrisch — 2,Bz 1′ und 2′,Bz 1 zusammentreten, so daß die Formel des Violanthrons auf diesem Wege nicht eindeutig bestimmbar ist.

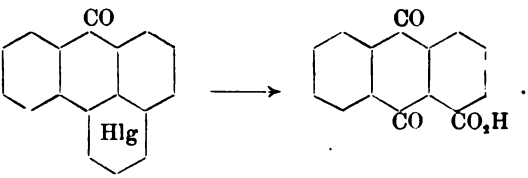
Bally machte nun die weitere Entdeckung, die für die Konstitutionsfrage von entscheidender Bedeutung geworden ist, daß die Kondensation bei den durch Einwirkung von Chlor und Brom auf Benzanthron erhältlichen Halogenbenzanthronen einen anderen als den vorhin angegebenen Verlauf nimmt. Hier wird Halogenwasserstoff abgespalten, und es entsteht ein halogenfreier,

Scholl, Berblinger, Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 3427 (1903); Scholl, Eberle, Monatsh. **32**, 1037 (1911)] ein Teil des Wasserstoffes zunächst in Reduktionsvorgängen verbraucht und erst bei Aufarbeitung der Schmelze durch den Luftsauerstoff entfernt.

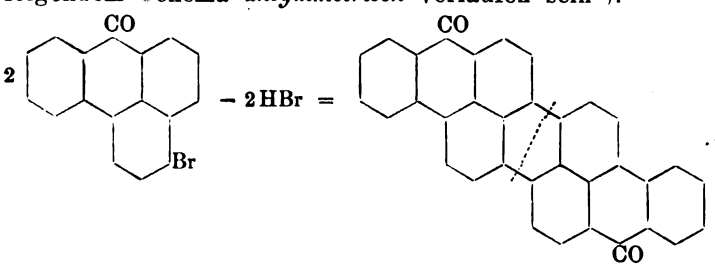
[1]) B. A. S.-F., D. R.-P. 186636 (M. H. Isler).

Digitized by Google

mit Violanthron isomerer Farbstoff, *Isoviolanthron*[1]), der trotz mancher charakteristischer Farbenunterschiede von Violanthron — er erzeugt z. B. mehr *rotstichig* violette Färbungen — seine nahe Verwandtschaft mit demselben unschwer erkennen läßt. In den genannten Halogenbenzanthronen steht das Halogen in dem dem Anthrachinon angegliederten Benzolkerne, denn sie liefern nach Bally (Privatmitteilung) bei der Oxydation mit Chromsäure und Eisessig *Anthrachinon-1-carbonsäure* wie Benzanthron selbst.[2])



Aus Bildungsweise und empirischer Zusammensetzung des *Isoviolanthrons* hat nun zuerst Bally den naheliegenden Schluß gezogen, daß das Halogen in die Stellung Bz-1 eingetreten und die unter Abspaltung von Halogenwasserstoff verlaufende Kondensation zum Farbstoff unter Beanspruchung derselben Kohlenstoffatome erfolgt sei wie bei der Entstehung des Violanthrons. Die Farbstoffbildung kann in diesem Falle nur eindeutig nach folgendem Schema *unsymmetrisch* verlaufen sein[3]):



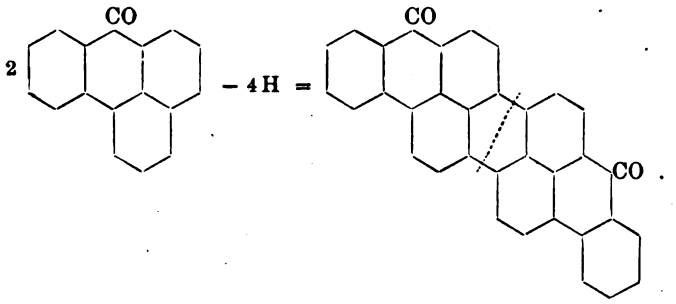
[1]) B. A. S.-F., D. R.-P. 194252, „Indanthrenviolett R extra" des Handels.

[2]) Liebermann, Roka, Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 1425 (1908). Bally, Ber. d. d. chem. Ges. **44**, 1666 (1911).

[3]) Vgl. auch Grandmougin, Tabellarische Übersicht der wichtigsten Küpenfarbstoffe nach dem Stande des Jahres 1910,

Digitized by Google

Für die Entstehungsweise des *Violanthrons* aus Benzanthron bleibt somit von den oben erörterten zwei Möglichkeiten nur die der *symmetrischen* Aneinanderlagerung der Benzanthronreste übrig, nach dem Schema[1]):



So einleuchtend auch diese Annahme Ballys über die Konstitution des Violanthrons erscheint, so bedurfte sie dennoch zur völligen Sicherstellung der Bestätigung durch eine einwandfreie Synthese. Der Farbstoff wäre nach dieser Annahme ein Derivat des von Weitzenböck und uns dargestellten Kohlenwasserstoffs Perylen (Formel I). Wir haben daher zunächst versucht, diesen zum Ausgangspunkte der Synthese zu machen. Ein von uns seinerzeit dargestelltes *Dibenzoylperylen*[2]) hat sich aber durch Backen mit Aluminiumchlorid nicht in Violanthron verwandeln lassen, offenbar weil die Benzoyle nicht die für eine solche Synthese erforderlichen Stellen inne hatten. Dagegen ist es uns gelungen, das *4,4'-Dibenzoyl-1,1'-binaphthyl* mit Aluminiumchlorid bei 95—100° zu Violanthron zu verbacken:

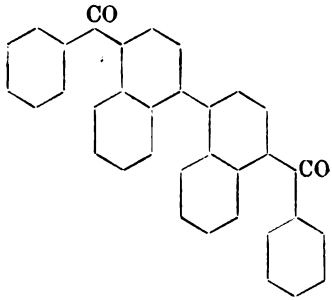
Sonderabdruck aus dem Elsässischen Textilblatt, Gebweiler 1911, S. 7 und P. Friedländer in R. Meyers Jahrbuch der Chemie, Bd. **19**, S. 508.

[1]) Vgl. auch R. Rohn, Ch. Z. **32**, 809 (1908).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **43**, 2208 (1910).

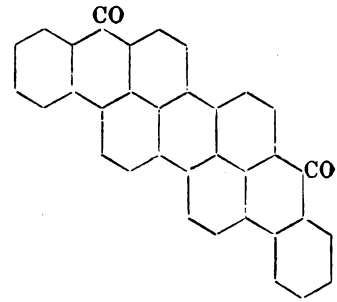
Digitized by Google

XXV



$- 6H =$

XXVI



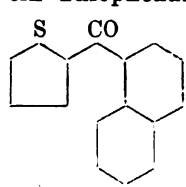
wobei das Aluminiumchlorid zugleich mit den Benzanthronbindungen auch die Perylenbindung zuwege bringt. Durch diese Synthese ist das Violanthronproblem als gelöst zu betrachten.

8. Abspaltung aromatisch gebundenen Wasserstoffs und Verknüpfung aromatischer Kerne bei heterocyclischen Verbindungen.

Wir haben Versuche in dieser Richtung mit Erfolg einstweilen nur bei Thiophenderivaten ausgeführt. *α-Furyl-1-naphthylketon* wird zwar beim Verbacken mit Aluminiumchlorid in Kondensationsprodukte verwandelt, es ist uns aber nicht gelungen, einheitliche Verbindungen da herauszuholen. Der Grund dürfte in einer zu geringen Widerstandsfähigkeit des Furanringes gegen Aluminiumchlorid zu suchen sein. Auch bei den *Thiophenderivaten* spielt, wie wir vermuten, ein solcher Umstand seine Rolle und ist die Ursache der geringen Ausbeuten an reinen Kondensationsprodukten.

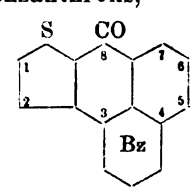
Die erste von uns auf diesem Gebiete ausgeführte Synthese ist die Umwandlung des *α-Thienyl-1-naphthylketons* in ein Thiophenanalogon des Benzanthrons,

XXVII



→

XXVIII



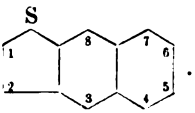
Digitized by Google

und vollzieht sich beim Verbacken des Ketons mit Aluminiumchlorid bei 140—144°. Das von uns als *3,4-Benzthiophanthron*[1]) bezeichnete Kondensationsprodukt haben wir zwar in analysenreinem, aber infolge der großen Verluste nicht in schmelzpunktreinem Zustande erhalten.

Aus *α-Thiophencarbonsäurechlorid* und *Pyren* entstehen bei der Friedel-Craftsschen Reaktion in Übereinstimmung mit unseren Beobachtungen bei der Einwirkung der Naphthoesäurechloride zwei Isomere *Di-α-thenoylpyrene*, die beim Verbacken mit Aluminiumchlorid bei 150—158° zwei verschiedene Farbstoffe liefern, von denen nur der eine, aus dem höher schmelzenden Isomeren, näher untersucht und in seiner empirischen Zusammensetzung als dem *Pyranthron* analoge Verbindung erkannt worden ist.

---

[1]) Um die verwandtschaftlichen Beziehungen der Verbindungen dieser Gruppe zu den entsprechenden Anthracenkörpern auch in der Bezeichnung zum Ausdruck bringen zu können und zu umständliche Namen zu vermeiden, bezeichnen wir das bisher unbekannte Napthothiophen der Formel XXVIIIa als *Thiophanthren* und wählen dafür die für β-Naphthofuran von Stoermer (diese Annalen **312**, 237 [1900]) vorgeschlagene Bezifferung:

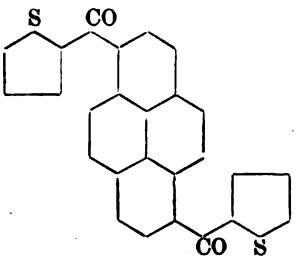
XXVIIIa 

Bei diesem Vorschlage leitet uns der Gedanke an möglichst einfache Bezeichnungsweise. „*Naphthothiophene*" $C_{12}H_8S$ sind theoretisch sechs Isomere möglich, nämlich zwei lineare und vier angulare. Ihre Unterscheidung würde schon bei einfachen Derivaten zu umständlichen Bezeichnungen führen, Alkohol- und Ketonfunktion würden nicht durch -ol und -on ausgedrückt werden können, da Namen wie Naphthothiophenol und Naphthothiophenon zu Mißverständnissen führen könnten; auch würden die vorhandenen nahen Beziehungen zum Anthracen keinen Ausdruck finden. Andererseits würde die einem Graebeschen Nomenklaturprinzipe entsprechende Bezeichnung „*Anthrathiophen*", abgesehen davon, daß auch sie einen Teil der erwähnten Mängel aufweist, mit den von dem einen von uns aufgestellten Grundsätzen für die Nomenklatur kondensierter Kerne [Ber. d. d. chem. Ges. **44**, 1662 (1911)] nicht übereinstimmen.

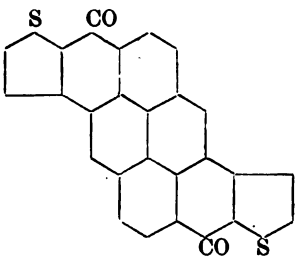
Digitized by Google

Er verhält sich wie ein Küpenfarbstoff der Anthrachinonreihe. Und da er sowohl in der Farbe seiner Lösung in konzentrierter Schwefelsäure, als auch in der Farbe seiner Küpe und seiner Ausfärbung mit dem Pyranthron ganz oder sehr nahe übereinstimmt, ist nicht daran zu zweifeln, daß in dem höher schmelzenden Isomeren *3,8-Di-α-thenoylpyren* vorliegt, da nur dieses in einen Farbstoff von pyranthronartiger Struktur, ein von uns als *Pyrthiophanthron* bezeichnetes Thiophenanalogon des Pyranthrons übergehen kann:

XXIX

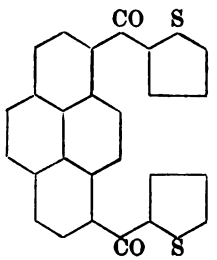


XXX

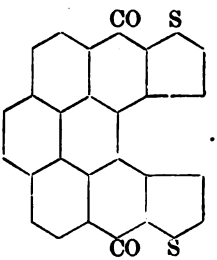


Das tiefer schmelzende Isomere, welches, mit Aluminiumchlorid verbacken, ein vom Pyranthron ganz verschiedenes Farbprodukt liefert, betrachten wir auf Grund der in dem Kapitel über die isomeren Diacylderivate des Pyrens angeführten Beweisgründe als *3,10-Di-α-thenoylpyren*. Seine nicht näher studierte Kondensation verläuft vermutlich nach dem Schema:

XXXI



XXXII



9. Anwendungsbereich der neuen Methode.

Daß die Methode zur Verknüpfung aromatischer Kerne durch Entfernung aromatisch gebundenen Wasser-

Digitized by Google

stoffs mittelst Aluminiumchlorids je eine so ausgedehnte Verwendung erlangen werde wie etwa die Methode von Friedel und Crafts, ist nicht zu erwarten, schon deshalb nicht, weil bei dieser der lockernden Wirkung des Aluminiumchlorids auf den aromatisch gebundenen Wasserstoff die Affinität von aliphatisch gebundenem Halogen und anderer Elemente zu Wasserstoff zu Hilfe kommt. Die Reaktionstemperatur wird also bei der neuen Methode durchweg höher liegen als bei der Methode von Friedel und Crafts und vielfach in ein Temperaturgebiet hineinragen, in dem sich die umlagernde und „zersplitternde" Wirkung des Aluminiumchlorids geltend macht.

Ein weiterer Nachteil gegenüber den Friedel-Craftsschen Synthesen ist, daß, während bei diesen der losgelöste Wasserstoff in der Regel durch gleichzeitig losgelöstes Halogen oder durch andere Säurereste, z. B. den der Phthalsäure bei der Bildung von Benzoylbenzoesäure, aufgenommen wird, er in unserem Falle vielfach einen Teil der Kondensationsprodukte reduziert, was zu Hydroverbindungen führt, aus denen er nicht immer auf so einfachem Wege wie in den besprochenen Fällen wieder entfernbar sein dürfte. Diese Nebenwirkung des Wasserstoffs erinnert an ähnliche Vorgänge bei *pyrogenen* Synthesen — α-Benzylnaphthalin geht pyrogen über in Dihydrobenzanthren[1]) („Isochrysofluoren") —, als deren katalytisch beschleunigter Ausdruck die neue Methode also auch in diesem Punkte zu betrachten ist.

Die reduzierende Wirkung des losgelösten Wasserstoffs wird natürlich durch die entgegengesetzte *lockernde* Wirkung des Aluminiumchlorids zum Teil aufgehoben. Sie wird an dem verhältnismäßig schwer reduzierbaren Benzolkern überhaupt nicht, am Naphthalinkern kaum, wahrscheinlich aber unter Umständen schon an den Kernen des Phenanthrens und Anthracens in Erscheinung

[1]) Scholl, Seer, Ber. d. d. chem. Ges. **44**, 1671 (1911).

Digitized by Google

treten[1]): für Phenanthren liegen, worüber der eine von uns mit Hrn. Gustav Schwarzer später berichten wird, schon diesbezügliche Beobachtungen vor. Als Regel wird sie, wie die Beobachtungen der vorhergehenden Kapitel an aromatischen Ketonen zeigen, bei Derivaten aromatischer Kerne mit leicht reduzierbaren Doppelbindungen zu beobachten sein, die stets zum Teil in Form ihrer Hydroderivate auftreten werden.

Diese Betrachtungen möchten zunächst zu der Annahme führen, daß die aromatischen *Kohlenwasserstoffe* ein besonders geeignetes Versuchsfeld für die neue Methode bilden werden. Manche dieser Kohlenwasserstoffe werden überdies schon bei Temperaturen unterhalb 100° kondensiert, was offenbar auch der Grund ist, warum sie, z. B. Phenanthren und Anthracen, mitunter auch schon Naphthalin, für Friedel-Craftssche Reaktionen wenig geeignet erscheinen.[2]) Aber die Aufgabe nimmt eine verwickelte Gestaltung dadurch an, daß die primären Reaktionsprodukte dieser Kohlenwasserstoffe leicht weiter kondensiert werden, so daß sich, wie bekanntlich auch bei pyrogenen Reaktionen[3]), oft mehrere Reaktionsphasen hintereinander schieben. Wir haben schon gesehen, daß Naphthalin beim Verbacken mit Aluminiumchlorid unter 100° in 2,2′-Binaphthyl, bei 140° auch in 1,1′-Binaphthyl, zugleich aber durch weitergehende Kondensation in Perylen (Formel I) verwandelt wird, und es kann hinzugefügt werden, daß nach Annie Homer[4]) bei 100° neben 2,2′-Binaphthyl auch ein Tetranaphthyl entsteht. Nach

[1]) Vgl. damit die Bemerkungen über die reduzierenden Wirkungen der Alkalischmelze in Lassar-Cohn, Arbeitsmethoden f. org. chem. Lab., spez. Teil, S. 81 (4. Aufl. 1907).

[2]) Vgl. Elbs, Die synthetische Darstellungsmethode der Kohlenstoffverbindungen, Band II, S. 129 (1891).

[3]) Benzol z. B. wird pyrogen in Diphenyl, p-Diphenylbenzol, m-Diphenylbenzol, Triphenylen [Schmidt, Schultz, diese Annalen **203**, 135 (1880). Mannich, Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 163 (1907)] und Benzerythren verwandelt.

[4]) Journ. chem. Soc. **91**, 1103 (1907); **93**, 1319 (1908).

Digitized by Google

unveröffentlichten Versuchen, die der eine von uns mit Hrn. Dr. Julius Potschiwauscheg ausgeführt hat, wird das nach Friedel und Crafts aus Benzol und Aluminiumchlorid bei 180—200° entstehende Biphenyl bei anderthalbstündigem Weiterverbacken mit Aluminiumchlorid bei 140° weiter kondensiert zu einem noch nicht näher untersuchten, mit dem Diphenylen von Dobbie, Fox und Hoffmeister-Gauge[1]) anscheinend nicht identischen Produkte, und dasselbe gilt für o,o'-Diphenylbiphenyl.

Die Verhältnisse liegen also hier ähnlich wie bei der Einwirkung von Alkylhaloiden auf aromatische Kohlenwasserstoffe bei Friedel-Craftsschen Synthesen. Wie dort die Reaktion über die primären Einwirkungsprodukte leicht hinausgeht, weil diese reaktionsfähiger sind als die nichtalkylierten Kohlenwasserstoffe, so werden hier die primären Kondensationsprodukte Biphenyl, Binaphthyl usw., weil sie arylsubstituierte, also reaktionsfähigere Kerne darstellen, leicht in höher kondensierte Verbindungen verwandelt.

Die Weiterführung dieses Vergleiches führt zu der Frage, ob die neue Methode den durch besonders glatten Verlauf ausgezeichneten Friedel-Craftsschen Synthesen aromatischer Ketone aus Benzolkohlenwasserstoffen und Säurechloriden Ähnliches an die Seite zu stellen habe, bei denen die Einführung weiterer Säurereste im allgemeinen nicht gelingt, da ihr Kernwasserstoff der lockernden Wirkung des Aluminiumchlorids widersteht. Die Antwort liegt in dem zum Teil im experimentellen Teile eingehender behandelten Tatsachenbestand der vorhergehenden Kapitel. Es sind die Synthesen von Benzanthron und seinen Derivaten, von Pyranthronfarbstoffen und den Thiophenanalogen derselben, von Violanthron, von *meso*-Naphthodianthron aus *meso*-Benzdianthron, die für eine spätere Mitteilung vorbehaltene Syn-

[1]) Journ. chem. Soc. **99**, 683 (1911).

Digitized by Google

these von Phenanthrenchinon aus Benzil, allgemein gesagt, die unter Ringschluß verlaufenden Kondensationen aromatischer Ketone.

Da, wie erwähnt, Aluminiumchlorid den Kernwasserstoff aromatischer Ketone nur schwer zu lockern vermag, so ist hier die den Ringschluß ermöglichende Konstitution der in die Reaktion eingeführten Ketone eine Vorbedingung des Erfolges, da sie als reaktionsbeschleunigender Faktor wirkt.

Graebe[1]) hat aus seinen Versuchen über die Verknüpfung aromatischer Kerne auf pyrogenem Wege den Schluß gezogen, daß sich zwei Phenylgruppen, die schon durch andere Elemente oder Atomgruppen miteinander vereinigt sind, leichter unter Wasserstoffverlust miteinander verbinden, als wenn dies nicht der Fall ist. Vermutlich werde dies dadurch befördert, daß der freiwerdende Wasserstoff sofort entfernt werde, indem er einen Teil der ursprünglichen Substanz zerlegt. Diese Vermutung, welche 1874, dem Geburtsjahre der Stereochemie, also zu einer Zeit geäußert worden ist, da raumchemische Vorstellungen noch kein Heimatrecht bei den Chemikern besaßen, ist heute durch die Erklärung zu ersetzen oder zu ergänzen, daß die bevorzugte Stellung der von Graebe bezeichneten Fälle auf räumlichen Ursachen beruht, indem durch die Möglichkeit der Bildung von Fünf- und Sechsringen die Reaktionsgeschwindigkeit und zugleich die Beständigkeit der Reaktionsprodukte erhöht wird. Es besteht also auch hier eine Übereinstimmung zwischen den pyrogenen Synthesen und ihren durch Aluminiumchlorid beschleunigten Abbildern. Die Bildung von Fünfringen haben wir freilich, wenigstens soweit die Beteiligung von Ketoncarbonyl dabei in Frage kommt, nach unserer Methode bisher nicht beobachten können. Nach Versuchen, die Herr Heinr. Neumann im hiesigen Institute ausgeführt hat, gibt Benzophenon

[1]) Diese Annalen 174, 178 (1874).

Digitized by Google

bei fünstündigem Verbacken mit Aluminiumchlorid bis auf 180—220° kein Fluorenon; es wird zum Teil unverändert zurückgewonnen, bei höherer Temperatur tritt Verkohlung ein. Sie gelingt aber unseres Wissens auch auf pyrogenem Wege zwar bei Kohlenwasserstoffen, Oxyden, Sulfiden, Aminen (z. B. Fluoren, Biphenylenoxyd, Biphenylensulfid, Carbazol), *nicht dagegen bei Ketonen.*[1])

Über das Verhalten der bekanntlich für Friedel-Craftssche Synthesen wenig geeigneten Phenole und aromatischen Amine beim Backen mit Aluminiumchlorid lassen sich noch keine endgültigen Angaben machen. Nach Versuchen von Hrn. Neumann bleibt *Diphenylamin* bei zweistündigem Verbacken bei 200° zum Teil unverändert, zum Teil wird es verkohlt, *Azobenzol* verhält sich bei 150° ebenso. *Phenyl-α-naphthylamin* wird dagegen schon bei 100° kondensiert, aber ohne daß es gelungen wäre, ein Kondensationsprodukt in reiner Form zu fassen. *Benzalanilin*, das pyrogen in Phenantridin übergeht[2]), wird nach Versuchen des Hrn. Gustav Schwarzer beim Verbacken mit Aluminiumchlorid schon unter 100° zersetzt und die Schmelze gibt mit Wasser Benzaldehyd und Anilin.

10. Wirkungsweise des Aluminiumchlorids.

Bei den Auf- und Abbaureaktionen des Aluminiumchlorids spielt die *Abspaltung von aromatisch*, seltener aliphatisch[3]) *gebundenem Wasserstoff in freier oder ge-*

[1]) Betr. Benzophenon vgl. Barbier und Roux, Bull. [2] **46**, 270 (1886).

[2]) Pictet u. Ankersmit, Ber. d. d. chem. Ges. **22**, 3339 (1889).

[3]) Die Abspaltung oder Verschiebung *olefinisch* gebundenen Wasserstoffs spielt z. B. eine Rolle bei der Bildung von Schmierölen und Naphthenen aus Olefinen und Aluminiumchlorid. Vgl. Engler und Routala, Ber. d. d. chem. Ges. **43**, 388 (1910). Ein Beispiel für die Abspaltung von *aliphatisch* gebundenem Wasserstoff ist die Bildung von Phenylcyklopentan aus Phenylamylchlorid und Aluminiumchlorid [v. Braun und Deutsch, ebenda **45**, 1271 (1912)].

Digitized by Google

bundener Form, bzw. die Verschiebung desselben eine wichtige Rolle. Bei den von uns betrachteten und neu mitgeteilten Synthesen wird aromatisch gebundener Wasserstoff für sich allein losgelöst oder unter Bildung von Reduktionsprodukten verschoben. Bei den Kondensationen vom Typus der Friedel-Craftsschen Synthesen verbindet er sich mit anderen, in den reagierenden Stoffen vorhandenen oder dazu tretenden Elementen oder Gruppen, Halogen, Sauerstoff[1]) u. a. m.[2]) Bei den „zersplitternden" Wirkungen des Aluminiumchlorids[3]) vertauscht er seinen Platz mit Kohlenwasserstoffresten.

Aus dieser Gleichartigkeit im Reaktionsverlaufe darf auf eine ursächlich gleichartige Wirkungsweise des Aluminiumchlorids geschlossen werden. Diese Wirkungsweise läßt sich etwa folgendermaßen kennzeichnen. Die Reaktionsfähigkeit der Stoffe bei Anwesenheit von Aluminiumchlorid beruht auf einer gewissen, nicht näher bestimmbaren, vielfach „katalytischen" Beanspruchung ihrer Affinitätskräfte durch das Aluminiumchlorid und dadurch bedingten Lockerung des aromatisch gebundenen Wasserstoffs, aliphatisch gebundenen Halogens usw. Diese Beanspruchung kann beim Auftreten ungesättigter Gruppen, z. B. bei Carbonylverbindungen so stark werden, daß es zur Bildung mehr oder weniger leicht

---

[1]) Z. B. *Benzoylbenzoesäure* aus Benzol, Phthalsäureanhydrid und Aluminiumchlorid; *Tetramethylbenzidin* aus Dimethylanilin mit Aluminiumchlorid an der Luft [Giraud, Bull. [3] **1**, 691 (1889)].

[2]) Hierher gehören z. B. die Kondensationen von aromatischen Kohlenwasserstoffen mit Olefinen [Balsohn, Bull. [2] **31**, 539 (1879)]; Friedel-Crafts, Ann. chim. phys. [6], **14**, 433 (1888); Gattermann, Fritz und Beck, Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 1122 (1899)] und Olefincarbonsäuren [Eijkmann, Chemisch Weekblad **5**, 655 (1908)], wo das Aluminiumchlorid gleichfalls aromatisch gebundenen Wasserstoff beweglich macht.

[3]) Zusammenstellung in V. Meyer-Jacobson, Lehrb. d. org. Chem. 1. Aufl. (1902) II 1, S. 97 u. 98; Heller, Ber. d. d. chem. Ges. **45**, 792 (1912).

Digitized by Google

dissoziierbarer [1]) molekularer Verbindungen als Zwischenkörpern kommt, z. B. $C_6H_5.COCl.AlCl_3$ [2]), wodurch unter geeigneten Arbeitsbedingungen die Reaktion in bezug auf das Aluminiumchlorid einen stöchiometrischen Verlauf nimmt.

Ob die Reaktion *infolge* oder *trotz* der Bildung solcher Additionsverbindungen des Aluminiumchlorids mit der einen Kompqnente — Additionsverbindungen, in welchen die *direkte* Wirkungsfähigkeit des Aluminiumchlorids auf die andere Komponente naturgemäß abgeschwächt sein muß —, beschleunigt wird, ist nicht erwiesen. Angesichts z. B. der Tatsache, daß die Verbindung Schwefeldioxyd–Aluminiumchlorid $SO_2.AlCl_3$ mit Benzol unter Bildung von Benzolsulfinsäure bei Gegenwart von *freiem* Aluminiumchlorid viel energischer reagiert als für sich allein [3]), kann man die zweite Möglichkeit entgegen der herrschenden Auffassung nicht ohne weiteres von der Hand weisen. Man kann allerdings annehmen, daß durch das überschüssige Aluminiumchlorid die Affinitätskräfte vom Sauerstoff des Schwefeldioxyds weiter mit dem Erfolge beansprucht werden, daß am Schwefel Affinität verfügbar wird, in deren Wirkungsbereich das

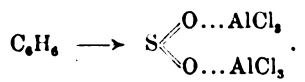
[1]) Daher die erfahrungsgemäß innerhalb weiter Grenzen schwankende Menge des für die Durchführung Friedel-Craftsscher Reaktionen notwendigen Aluminiumchlorids. Ob die behauptete scharfe Grenze zwischen rein katalytisch und stöchiometrisch verlaufenden Friedel-Craftsschen Reaktionen [vgl. Schmidlin und Lang, Ber. d. d. chem. Ges. **45**, 902 (1912); Reddelien, diese Annalen, **388**, 166 (1912)] zu Recht besteht, ist daher zweifelhaft. Wahrscheinlich wird sich bei planmäßiger Untersuchung eine ununterbrochene Reihe von Übergängen feststellen lassen.

[2]) Perrier, Compt. rend. **116**, 1300 (1893); Thèses Fac. Sciences Paris (1896), 21; Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 815 (1900). Bezüglich der koordinativen Formulierung solcher Verbindungen vergleiche man A. Werner, diese Annalen **322**, 296 (1902) und Pfeiffer, ebenda **376**, 291 (1910).

[3]) Adrianowsky, Bull. [2] **31**, 199, 495 (1879); Ber. d. d. chem. Ges. **12**, 853 (1879).

Digitized by Google

Benzol eintritt, was durch die schematische Darstellung veranschaulicht würde[1]):



Man kann aber ebensogut die Annahme machen, daß das überschüssige freie Aluminiumchlorid gleich dem gebundenen, aber naturgemäß in vielfach verstärktem Maße, der direkten Beanspruchung von Affinitätskräften des Benzols dient und dadurch den aromatisch gebundenen Wasserstoff beweglich macht.

Auf den besonderen Fall der in dieser Arbeit behandelten Synthesen angewandt, führen diese Betrachtungen zu der Vorstellung, daß das Aluminiumchlorid die Affinität der unverbundenen Kerne in solchem Maße in Anspruch nimmt, daß, wie bei den Synthesen von Friedel-Crafts H—Cl, so hier H—H schon bei geringer Temperaturerhöhung abgegeben werden (soweit der Wasserstoff nicht in statu nascendi Reduktionszwecken dient), was gegebenenfalls durch die Neigung zum Ringschluß noch begünstigt wird. Auch hier werden sowohl rein katalytische als auch stöchiometrische Vorgänge und wahrscheinlich alle Arten von Übergängen[2]) vorkommen. Zu ersteren dürften die Kondensationen aromatischer Kohlenwasserstoffe gehören, z. B. des Benzols zu Diphenyl, zu den stöchiometrischen Vorgängen die Kondensationen aromatischer Ketone, z. B. des α-Naphthylphenylketons zu Benzanthron.

Durch das Auftreten von Wasserstoff in *freier* Form stellen die hier behandelten Synthesen die einfachen, durch das Auftreten von Wasserstoff in gebundener Form die Synthesen von Friedel-Crafts und andere Auf- und Abbaureaktionen des Aluminiumchlorids die

---

[1]) Vgl. hiermit etwa die Anschauungen von A. Pfeiffer, diese Annalen **383**, 92ff. (1911).

[2]) Vgl. Note 1, S. 139.

Digitized by Google

gemischten Vorgänge dar. Erstere können durch die Schemata 1a (Verknüpfung noch nicht verbundener Kerne) und 1b (erneute Verknüpfung verbundener Kerne unter Bildung neuer Ringe)

$$1a)\quad H..R \rightarrow (AlCl_3) \leftarrow R'..H \;=\; R.R' + 2H + AlCl_3,$$

$$1b)\quad H..R \rightarrow (AlCl_3) \leftarrow R'..H \;=\; R.R' + 2H + AlCl_3,$$

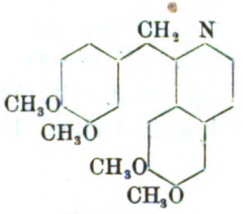
die Friedel-Craftsschen Synthesen durch das Schema

$$2)\quad H..R \rightarrow (AlCl_3) \leftarrow R'..Hlg \;=\; R.R' + H.Hlg + AlCl_3,$$

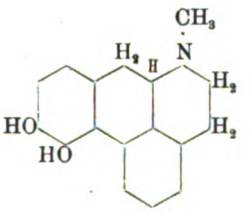
wiedergegeben werden, auf welches man auch diesen Synthesen vergleichbare Vorgänge zurückführen kann, worin R und R' die sich miteinander verbindenden Reste, H.. und Hlg.. die gelockerten Wasserstoff- und Halogenatome darstellen. Daß beide Arten von Synthesen auch in derselben Reaktionsmasse nebeneinander verlaufen können, zeigt die gleichzeitige Entstehung von 2,2'-Binaphthyl und Alkylnaphthalin bei der Einwirkung von Alkylhaloiden und Aluminiumchlorid auf Naphthalin.[1])

11. Ausblicke.

Unter den Konsequenzen der neuen Methode möchten wir die Aussicht erwähnen, die nahe chemische Verwandtschaft der Alkaloide der Papaveringruppe mit dem Apomorphin



Papaverin



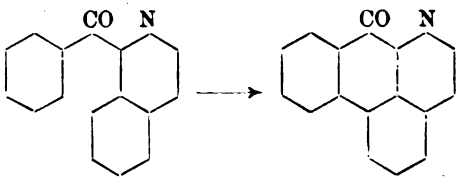
Apomorphin

experimentell nachzuweisen. Ein Versuch dieser Art

[1]) Roux, Ann. chim. phys. [6], **12**, 289 (1888).

Digitized by Google

ist bekanntlich die von Pschorr bewerkstelligte Synthese des sogenannten Phenanthreno-N-methyl-tetrahydropapaverins. Wir beabsichtigen zunächst Versuche anzustellen, das α-Benzoyl-iso-chinolin zum entsprechenden Phenanthrenderivate (Benzanthridon) zu kondensieren.



Die neue Methode eröffnet aber noch einen weiteren Ausblick, der Versuchen zum Aufbau hochkondensierter Kerne eine besondere Anziehungskraft verleiht. Ein wichtiges Problem der Chemie ist die Frage nach der Konstitution der Kohlenstoffmolekel. Aus der Bildung von Mellithsäure bei der Oxydation des amorphen Kohlenstoffs und bei der Weiteroxydation der aus Graphit entstehenden Graphitsäure einerseits, aus dem pyrogenen Übergange des Methans über Äthylen, Acetylen, Benzol, Naphthalin, Pyren u. a. in elementaren Kohlenstoff andererseits, wobei also bei steigender Temperatur die Zahl der Kohlenstoffatome in der Molekel der entstehenden Verbindungen stets zunimmt, hat man geschlossen, daß die Kohlenstoffmolekel ein sehr hoch kondensiertes Netz aromatischer Kerne enthält.[1]) Die erwähnte pyrogene Synthese des Kohlenstoffs ist in den höheren Phasen nicht mehr verfolgbar. Aus diesem Grunde ist jede neue Methode zu begrüßen, die uns wie die mitgeteilte in den Stand setzt, weiter in dieses dunkle Gebiet hineinzuschreiten.

---

[1]) Vgl. V. Meyer-Jacobson, Lehrb. d. org. Chem. 1903, II 2, S. 627.

Digitized by Google

Experimenteller Teil.[1])

I. Synthese des Benzanthrons und einfacher Benzanthronderivate.

1. 1,9-Benzanthron[2]) (Formel VI) aus α-Naphthylphenylketon.

α-Naphthylphenylketon erhält man frei von dem β-Isomeren entweder nach Acree[3]) aus α-Naphthylmagnesiumbromid und Benzoylchlorid oder einfacher nach der neuen Vorschrift von Caille[4]) nach der Methode von Friedel und Crafts.

Zur *Darstellung von Benzanthron* erhitzt man eine fein gepulverte innige Mischung von einem Teil α-Naphthylphenylketon und 5 Tln. wasserfreiem Aluminiumchlorid unter Chlorcalciumverschluß im Laufe einer halben Stunde von 60 auf 115°, einer Stunde von 115—130° und im Laufe einer weiteren Stunde von 130 auf 150°. Man zersetzt den Kuchen mit verdünnter Salzsäure, filtriert und wäscht mit Alkohol und Äther nach, wobei unverändertes α-Naphthylphenylketon und ein rotes Nebenprodukt in Lösung gehen. Der Rückstand besteht aus ziemlich reinem Benzanthron in einer Ausbeute von 76 Proz. der Theorie. Durch einmaliges Umkrystallisieren aus Eisessig unter Zuhilfenahme von Tierkohle

---

[1]) Herr Dr. R. Weitzenböck hat uns bei einem Teil der Versuche vortrefflich unterstützt. Wir sprechen ihm dafür unseren besten Dank aus.

Von den angeführten Elementaranalysen wurden einige nach der neuen eleganten mikrochemischen Methode von F. Pregl [Abderhalden, Handbuch der biochemischen Arbeitsmethoden 5, 1307 (1911)] mit wenigen Milligrammen Substanz ausgeführt.

[2]) Über Nomenklatur dieser und anderer hochgegliederter Anthracenderivate siehe Scholl, Ber. d. d. chem. Ges. **44**, 1662 (1911) und Scholl und Eberle, Monatsh. **32**, 1048 (1911).

[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 628 (1904).

[4]) Compt. rend. **153**, 393 (1911); vgl. auch Montagne, R. **26**, 280 (1907), woselbst Zusammenstellung der Literatur. Perrier u. Caille, Compt. rend. **146**, 769 (1908). Caille, Bull. [4] **3**, 916 (1908).

Digitized by Google

erhält man es in hellbraunen Nadeln vom Schmelzpunkt 167—168° (unkorr.).

0,1019 g gaben 0,3311 CO_2 und 0,0412 H_2O.

	Ber. für $C_{17}H_{10}O$	Gef.
C	88,70	88,62
H	4,35	4,52

Nimmt man den Backprozeß im Kohlendioxydstrome in einem geschlossenen Gefäße vor, und verbindet dieses mit einem Azotometer, so beobachtet man, am stärksten zwischen 140—145°, die Entbindung von Wasserstoff, bei Verwendung von 1 g α-Naphthylphenylketon etwa 6 ccm, das sind nur wenig über 6 Proz. der austretenden Menge. Der größere Teil wird also durch Reduktionsvorgänge verbraucht, in erster Linie wohl zur Bildung des luftempfindlichen Dihydrobenzanthrons.[1])

Statt reinen α-Naphthylphenylketons kann man auch ein mit β-Naphthylphenylketon vermengtes Rohprodukt verwenden. Die relative Ausbeute an Benzanthron wird dadurch nur um weniges geringer. Auch kann man das Aluminiumchlorid durch wasserfreies Eisenchlorid ersetzen, darf aber mit der Temperatur dann nicht über 120° gehen. Das Reaktionsprodukt ist in diesem Falle eine braune harzige Masse, aus der das Benzanthron schwer herauszuholen ist, die aber, mit alkoholischem Kali verschmolzen, Violanthron gibt, eine für den Nachweis von Benzanthron charakteristische Reaktion.[2])

Obwohl das neue Verfahren auch zur Darstellung größerer Mengen Benzanthron recht wohl geeignet ist, steht es doch an praktischem Wert hinter dem bisherigen Verfahren[3]) aus Anthranol, Glycerin und Schwefelsäure zurück.

---

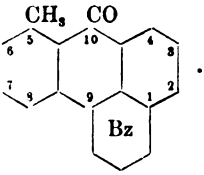
[1]) Bally und Scholl, Ber. d. d. chem. Ges. **44**, 1666 (1911).

[2]) Bally Ber. d. d. chem. Ges. **38**, 194 (1905); vgl. R. Bohn, Chemiker Zeitung **32**, 809 (1908) und 7. Kapitel des theoret. Teiles unserer Mitteilung.

[3]) Bally und Scholl, Ber. d. d. chem. Ges. **44**, 1659 (1911).

Digitized by Google

2. 5-Methyl-1,9-benzanthron aus 1-Naphthyl-o-tolylketon,



Bearbeitet mit *Otto von Seybel.*

Das bisher unbekannte

α-Naphthyl-o-tolylketon

gewinnt man nach der schon angeführten Vorschrift von Caille zur Darstellung reiner α-Naphthalinketone aus Naphthalin und o-Toluylsäurechlorid in Schwefelkohlenstoff mit Aluminiumchlorid. Durch Zersetzen des Reaktionsproduktes mit verdünnter Salzsäure und Abtreiben von Schwefelkohlenstoff und Naphthalin mit Wasserdampf erhält man das Keton als in der Kälte erstarrendes Öl, befreit es durch Äther und Natronlauge von o-Toluylsäure und krystallisiert es aus Alkohol. Man kann es auch unter Atmosphärendruck destillieren und den bei 365—375° übergehenden Teil aus Alkohol umkrystallisieren.

0,1060 g gaben 0,3423 CO_2 und 0,0548 H_2O.

	Ber. für $C_{18}H_{14}O$ (246, 11)	Gef.
C	87,76	87,99
H	5,73	5,79

Das Keton bildet farblose Krystalle, ist in der Kälte sehr schwer löslich in Ligroin, ziemlich leicht in Alkohol, sehr leicht in Äther und schmilzt bei 64°.

Die Umwandlung des Ketons in

5-Methyl-1,9-benzanthron

erfolgt beim Erhitzen mit 5 Tln. Aluminiumchlorid während einer halben Stunde auf 120° und einer weiteren Stunde auf 130°. Die dunkelrote Schmelze wurde mit Eiswasser zersetzt, der feste Rückstand mit kaltem Alkohol ausgezogen und aus Eisessig umkrystallisiert.

Digitized by Google

0,0976 g gaben 0,3165 CO_2 und 0,0450 H_2O.

	Ber. für $C_{18}H_{12}O$ (244, 1)	Gef.
C	88,49	88,44
H	4,96	5,16

Die Verbindung krystallisiert in gelben Nadeln und schmilzt bei 167—168°. Sie ist fast unlöslich in Alkohol und Äther, leichter in Chloroform und Benzol, ziemlich leicht in Eisessig. In konz. Schwefelsäure löst sie sich mit kirschroter Farbe. Nach dem Verfahren von O. Bally[1]) mit alkoholischem Kali bei 180—200° verschmolzen, gibt sie einen violanthronartigen Farbstoff, offenbar *5,5'-Dimethylviolanthron*[2]), der aus alkalischer Hydrosulfitküpe auf ungebeizter Baumwolle violette Färbungen erzeugt, die an der Luft in rotstichiges Blau übergehen.

3. 6-Methyl-1,9-benzanthron (Formel VII) aus α-Naphthyl-m-tolylketon.

Zur Darstellung des bisher unbekannten

α-Naphthyl-m-tolylketons

verfährt man in der für α-Naphthyl-o-tolylketon angegebenen Weise. Die Aluminiumchlorid-Doppelverbindung bleibt im Schwefelkohlenstoff gelöst. Durch sachgemäßes Aufarbeiten, Abdestillieren des Naphthalins mit Wasserdampf, Aufnahme des Reaktionsproduktes aus alkalischer Flüssigkeit mittelst Äthers und Abdestillieren des letzteren erhält man das Keton in Form von öldurchtränkten Nadeln, ziemlich leicht löslich auch in Ligroin und Schwefelkohlenstoff. Wiederholt aus Alkohol mit etwas Tierkohle umkrystallisiert, bildet es farblose Nadeln und schmilzt bei 74—75°. Die Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure ist orange.

---

[1]) B. A. S.-F., D. R.-P. 188193, Beispiel 1; Ber. d. d. chem. Ges. **38**, 194 (1905).

[2]) Bezifferung nach Scholl, Ber. d. d. chem. Ges. **44**, 1664 (1911).

Digitized by Google

0,1894 g gaben 0,6098 CO_2 und 0,0986 H_2O.

	Ber. für $C_{18}H_{14}O$	Gef.
C	87,77	87,81
H	5,73	5,82

Für die Überführung in

6-Methyl-1,9-benzanthron (Formel VII)

wurde das α-Naphthyl-m-tolylketon, mit 5 Tln. Aluminiumchlorid innig gemischt, innerhalb 5 Stunden allmählich auf 140° erhitzt. Man zersetzt die erkaltete Schmelze mit verdünnter Salzsäure, filtriert, wäscht den Rückstand mit Alkohol und Äther, löst ihn hierauf in kaltem Chloroform, wobei eine Verunreinigung ungelöst bleibt und erhält nun durch Abdampfen des Chloroforms das 6-Methyl-1,9-benzanthron in feinen kleinen, noch von dunklen Teilchen durchsetzten Nadeln, die durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Eisessig mit wenig Tierkohle gereinigt werden. Es bildet gelbe Nadeln und schmilzt bei 169,5°. Die Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure ist blutrot.

0,1285 g gaben 0,4170 CO_2 und 0,0571 H_2O.

	Ber. für $C_{18}H_{12}O$	Gef.
C	88,49	88,51
H	4,95	4,97

6-Methyl-1,9-benzanthron gibt beim Verschmelzen mit alkoholischem Kali gleichfalls einen violanthronartigen Farbstoff, offenbar *6,6'-Dimethylviolanthron*.

4. 7-Methyl-1,9-benzanthron aus α-Naphthyl-p-tolylketon.

Bearbeitet von *Hugo Wolff* (B. A. S. F.).

Das bisher unbekannte wie die ortho- und para-Verbindung darstellbare

α-Naphthyl-p-tolylketon

schmilzt bei 85°. Zur Umwandlung in

Digitized by Google

7-Methyl-1,9-benzanthron

wird es mit 5 Tln. Aluminiumchlorid innerhalb 5 Stunden auf 140° erhitzt. Die Schmelze wurde mit Wasser zersetzt und der gut ausgewaschene Rückstand aus heißem verdünnten Alkohol mit Tierkohle, dann nochmals aus wenig Aceton umkrystallisiert. Das reine 7-Methyl-1,9-benzanthron bildet gelbe Nadeln und schmilzt bei 158—159°. Analysen wurden nicht ausgeführt.

5. 7-Phenyl-1,9-benzanthron aus α-Naphthyl-p-biphenylylketon.

Bearbeitet mit *Otto Dischendorfer.*

α-Naphthyl-p-biphenylylketon

wurde nach der Methode von Friedel und Crafts auf zwei verschiedenen Wegen dargestellt, einmal aus Biphenyl-4-carbonsäurechlorid und Naphthalin, das andere Mal aus α-Naphtoesäurechlorid und Biphenyl. Durch diese zwei Bildungsweisen ist die Struktur des Ketons einwandfrei bewiesen.

a) *Aus Biphenyl-4-carbonsäurechlorid und Naphthalin.*

Das bisher unbekannte

Biphenyl-4-carbonsäurechlorid

bereiteten wir durch $^3/_4$ stündiges Kochen einer Lösung von 3 g Biphenyl-4-carbonsäure in Benzol mit 4,2 g Phosphorpentachlorid und Abdestillieren des Lösungsmittels und des Phosphoroxychlorids. Der beim Erkalten erstarrende Rückstand wird aus wenig Ligroin umkrystallisiert. Das in quantitativer Ausbeute entstandene Chlorid bildet farblose Nadeln und schmilzt bei 114—115°.

0,3182 g gaben 0,2144 AgCl.

	Ber. für $C_{13}H_9OCl$ (216, 53)	Gef.
Cl	16,38	16,67

Für die Überführung in *α-Naphthyl-p-biphenylylketon* läßt man 1 g Biphenyl-4-carbonsäurechlorid und 0,6 g

Digitized by Google

Naphthalin in 10 ccm Schwefelkohlenstoff mit 0,7 g gepulvertem Aluminiumchlorid einen Tag bei gewöhnlicher Temperatur stehen, erhitzt dann 12 Stunden auf dem Wasserbade zum Sieden[1]), zersetzt mit Wasser und kocht zunächst in saurer, dann, nach dem Filtrieren und Auswaschen, in alkalischer Flüssigkeit je etwa eine Stunde unter Durchleiten von Wasserdampf. Der feste Rückstand wird aus Eisessig umkrystalisiert. Aus der Mutterlauge erhält man durch Fällen mit Wasser und Umkrystallisieren des Niederschlags aus wenig Eisessig unter Zuhilfenahme von Tierkohle eine weitere Menge reinen Ketons. Die Gesamtausbeute betrug 0,85 g, d. i. 60 Proz. der Theorie.

0,1463 g gaben 0,4802 CO_2 und 0,0723 H_2O.

	Ber. für $C_{23}H_{16}O$ (308, 13)	Gef.
C	89,57	89,52
H	5,23	5,53

b) *Aus α-Naphthoylchlorid und Biphenyl.*

Man löst 7,2 g α-Naphthoylchlorid und 6 g Biphenyl in 30 ccm Schwefelkohlenstoff, fügt 6 g gepulvertes Aluminiumchlorid hinzu und läßt zwei Tage bei Zimmertemperatur stehen. Dann erhitzt man noch etwa 10 Stunden auf dem Wasserbade und arbeitet das Reaktionsprodukt in der unter a) beschriebenen Weise auf. Das so erhaltene Keton erwies sich nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig als identisch mit dem aus Biphenyl-4-carbonsäurechlorid und Naphthalin. Ausbeute 5,5 g, d. i. 48 Proz. der Theorie.

α-Naphthyl-p-biphenylylketon ist schwer löslich in Ligroin, ziemlich leicht in den übrigen gebräuchlichen Mitteln und krystallisiert aus Eisessig oder verdünntem

[1]) Das Verfahren von Caille [Compt. rend. **153**, 393 (1911)] zur Darstellung reiner α-Naphthalinketone war zur Zeit dieser und der meisten folgenden Versuche noch nicht bekannt.

Digitized by Google

Alkohol in stark glänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 136—137°. Konz. Lösungen in konzentrierter Schwefelsäure sind zinnoberrot, verdünnte orangerot.

7-Phenyl-1,9-benzanthron.

Man erhitzt eine innig zerriebene Mischung von einem Teil α-Naphthyl-p-biphenylylketon und 4 Tln. Aluminiumchlorid 3 Stunden auf 140—145°, zersetzt die erkaltete Schmelze mit Eiswasser, filtriert von dem dunkelbraunen festen Rückstand ab, wäscht mehrmals mit verdünnter Salzsäure, und zur Entfernung von unverändertem Keton und leichtlöslicher Nebenprodukte mit *nicht zu viel* Alkohol, da unreines Phenylbenzanthron in Alkohol ziemlich löslich ist. Den Rückstand zieht man auf dem Wasserbade mit Eisessig aus, filtriert von ungelöstem Harze, kocht das Filtrat längere Zeit mit Tierkohle und fällt nach abermaligem Filtrieren das Phenylbenzanthron mit Wasser. Der Niederschlag wurde zuerst aus Alkohol, dann aus wäßrigem Pyridin umkrystallisiert. Gelbbraune glänzende kleine Blättchen vom Schmelzp. 170—171°.

0,0879 g gaben 0,2898 CO_2 und 0,0411 H_2O.

	Ber. für $C_{23}H_{14}O$ (306, 11)	Gef.
C	90,17	89,92
H	4,61	5,23

Reines 7-Phenyl-1,9-benzanthron löst sich schwer in Alkohol, leichter in Eisessig, sehr leicht in Benzol, Schwefelkohlenstoff und Pyridin. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rot und zeigt goldgelbe Fluorescenz.

Durch Verschmelzen mit alkoholischem Kali oberhalb 200° erhält man einen blauen Farbstoff, vermutlich *7,7'-Diphenylviolanthron.* Er gibt mit heißer alkalischer Natriumhydrosulfitlösung ein schwer lösliches blaues Küpensalz und färbt in dieser Suspension ungebeizte Baumwolle bei längerem Kochen blau.

Digitized by Google

6. 2-Oxy-1,9-benzanthron aus 4-Oxy-α(1)-naphtylphenylketon.

4-Oxy-α(1)-naphthylphenylketon, $C_6H_5.CO.(1)C_{10}H_6.OH(4)$.

Das bisher unbekannte Keton wurde nach dem Verfahren von Doebner[1]) zur Darstellung des p-Oxybenzophenons gewonnen. 7,2 g α-Naphthol wurden mit 7 g Benzoylchlorid (1 Mol.) auf dem Wasserbade erwärmt, bis die Chlorwasserstoffentwicklung aufgehört hatte. Dann wurden weitere 7 g Benzoylchlorid hinzugefügt und unter fortwährendem Erwärmen auf dem Wasserbad und zeitweisem Umschütteln allmählich in ganz kleinen Portionen gepulvertes wasserfreies Chlorzink, bis auf erneuten Zusatz keine Reaktion mehr zu beobachten war. Reaktionsdauer 12 Stunden. Erhitzen über 100° oder gar auf 180° wie bei Doebner führte zu sehr unreinen verharzten Produkten. Die braune, in der Wärme zähflüssige, in der Kälte feste Reaktionsmasse wird in Alkohol gelöst und mit einer konz. Lösung von 10 g Ätzkali in Alkohol zur Verseifung des Benzoates 7 Stunden am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Hierauf verdünnt man mit Wasser, säuert mit Salzsäure an und kocht unter Durchleiten von Wasserdampf, bis das Destillat klar übergeht. Die salzsaure Flüssigkeit, welche unverändertes α-Naphthol gelöst enthält, wird von dem am Boden befindlichen braunen Öl *heiß* abgegossen und dieses mit verdünnter Natronlauge behandelt, wobei die Hauptmenge in Lösung geht. Man filtriert, säuert das Filtrat mit Salzsäure an, nimmt die ausgeschiedenen braunen Flocken in Chloroform auf und kocht mit Tierkohle. Aus dem Filtrat scheiden sich nach Zusatz von heißem Ligroin (Siedep. 70—100°) bis zur beginnenden Trübung beim Erkalten durch geringe Verunreinigungen bräunliche Krystalle aus. Durch weiteres Umkrystallisieren

[1]) Diese Annalen **210**, 249 (1881). Zweckmäßiger als dieses Verfahren dürfte wohl das der B. A. S.-F. sein, D. R.-P. 49149, 50450 und 50451; Ber. d. d. chem. Ges. **23**, Ref. 188 (1890).

Digitized by Google

aus verdünntem Methylalkohol mit Tierkohle erhält man die Verbindung rein in Form fast farbloser prismatischer Nadeln vom Schmelzp. 164—165°. Ausbeute 2,5 g. Durch Verlängerung der Reaktionsdauer dürfte die Ausbeute wohl erhöht werden können. Wegen der schwer zu entfernenden harzigen Verunreinigungen ist aber das Verfahren überhaupt nicht empfehlenswert. Wir werden es in einer demnächst erscheinenden Mitteilung durch ein anderes besseres ersetzen.

0,1055 g gaben 0,3180 CO_2 und 0,0452 H_2O.

	Ber. für $C_{17}H_{12}O_2$ (248,1)	Gef.
C	82,22	82,21
H	4,88	4,79

Was die Konstitution der Verbindung betrifft, so beweist ihre gleich mitzuteilende Überführbarkeit in Oxybenzanthron, daß das Benzoyl eine α-Stellung (1 oder 8, wenn Hydroxyl in 4) des Naphthalins einnimmt. Daß es sich, wie von vornherein anzunehmen, in para-Stellung zum Hydroxyl befindet, also 4-Oxy-α(1)-naphthylphenylketon vorliegt, wird in einer späteren Mitteilung bewiesen werden.[1])

4-Oxy-α(1)-naphthylphenylketon löst sich leicht in Methylalkohol, Chloroform und Eisessig, mäßig in Benzol, sehr wenig in Ligroin. Die Lösungsfarbe in konzentrierter Schwefelsäure ist gelbrot und geht beim Erwärmen über gelb in braunrot über.

Die *Kalischmelze des 4-Oxy-α(1)-naphthylphenylketons*, mit 1,5 g Substanz bei 300—320° ausgeführt, ergab nur eine, wahrscheinlich mit etwas 1,4-Oxynaphthoesäure[2]) vermengte *Benzoesäure* und beträchtliche Mengen reines *α-Naphthol*.

[1]) Es ist bemerkenswert, daß aus α-Naphthol, *Eisessig* und Chlorzink 1-Oxy-β(2)-naphthylmethylketon (2-Aceto-1-naphthol) entsteht. G. Ullmann, Ber. d. d. chem. Ges. **30**, 1466 (1897). Während also das veresterte Hydroxyl den Benzoylrest in para-Stellung dirigiert, dirigiert hier das freie Hydroxyl den Acetylrest in ortho-Stellung.

[2]) Heller, Ber. d. d. chem. Ges. **45**, 674 (1912).

Digitized by Google

Beim Verbacken des 4-Oxy-α(1)-naphthylphenylketons mit Aluminiumchlorid entsteht zunächst

2-Oxydihydro-1,9-benzanthron

Ein inniges Gemisch von 1 g 4-Oxy-α(1)-naphthylphenylketon mit 4 g Aluminiumchlorid wird bei allmählich steigender Temperatur 1 Stunde auf 80—120° erhitzt. Die rote Schmelze wird nach dem Erkalten vorsichtig mit kaltem Wasser zersetzt und der feste Rückstand aus Alkohol mit etwas Tierkohle umkrystallisiert.

0,1170 g gaben 0,3510 CO_2 und 0,0539 H_2O.

	Ber. für $C_{17}H_{12}O_2$ (248,1)	Gef.
C	82,22	81,82
H	4,88	5,16

2-Oxydihydro-1,9-benzanthron krystallisiert in gelbbraunen Nadeln und schmilzt, in ein auf 135° vorgeheiztes Bad eingeführt, scharf bei 142—143°. Bei längerem Trocknen bei 130° wird es rot und geht allmählich in Oxybenzanthron über.

Der krystallinische Dihydrokörper wird von kalter Natronlauge schwer angegriffen. Beim Erwärmen gibt er eine dunkelrote Lösung, die durch Natriumhydrosulfit nicht verändert wird. Ungebeizte Baumwolle wird schwachrosa angefärbt; durch Säuren wird die Anfärbung gelb. Scheurerstreifen werden nicht angefärbt. Leitet man durch die heiße alkalische Lösung des Dihydrokörpers Sauerstoff, so vertieft sich die rote Farbe der Lösung etwas und beim Ansäuern mit Salzsäure fällt 2-Oxy-1,9-benzanthron in roten Flocken aus. Die Lösung des Dihydrokörpers in konz. Schwefelsäure ist gelb und geht beim Erwärmen in die grüne Lösungsfarbe des 2-Oxy-1,9-benzanthrons über.

2-Oxy-1,9-Benzanthron.

Zur Darstellung oxydiert man entweder das wie angegeben dargestellte 2-Oxydihydro-1,9-benzanthron in heißer alkalischer Lösung durch gasförmigen Sauerstoff

Digitized by Google

oder man erhitzt das Gemisch von 1 Tl. 4-Oxy-α(1)-naphthylphenylketon mit 4 Tln. Aluminiumchlorid gleich etwas höher, im Verlaufe von 2 Stunden von 80—150°. Die erst entstehende Dihydroverbindung wird schon dabei zum Teil dehydriert. Das durch Wasser in Freiheit gesetzte, mit verdünnter Salzsäure gut ausgewaschene Reaktionsprodukt wird in verdünnter Natronlauge gelöst und durch die zum Sieden erhitzte Lösung Sauerstoff geleitet. Das durch Salzsäure gefällte und filtrierte Oxybenzanthron läßt sich infolge seiner schleimigen Beschaffenheit nur schwer auswaschen. Es wird daher erst auf dem Wasserbade getrocknet und dann mit verdünnter Salzsäure ausgekocht. Das Auswaschen geht nun leicht von statten. Zur weiteren Reinigung wurde es erst aus Eisessig, dann aus Nitrobenzol umkrystallisiert.

7,335 mg gaben 22,27 CO_2 und 2,69 H_2O.[1])

	Ber. für $C_{17}H_{10}O_2$ (246,08)	Gef.
C	82,90	82,80
H	4,10	4,10

2-Oxy-1,9-benzanthron krystallisiert in dunkelroten Nadeln und schmilzt bei 304°. Es löst sich sehr schwer in Alkohol und Eisessig, wenig in kaltem, leicht in heißem Nitrobenzol. Die Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure ist grün. In verdünnter Natronlauge löst es sich mit kirschroter Farbe und zeigt in dieser Lösung schwache Verwandtschaft zur ungebeizten Pflanzenfaser. Zusatz von Hydrosulfit zur alkalischen Lösung ruft keinen wesentlichen Farbenwechsel hervor.

2-Oxy-1,9-benzanthron ist gegen schmelzendes reines oder alkoholisches Kali sehr beständig und geht dabei nicht in einen violanthronartigen Farbstoff über. Das steht in Übereinstimmung mit den Angaben von O. Bally, wonach Oxybenzanthrone allgemein durch schmelzende Alkalien nicht in Küpenfarbstoffe verwandelt werden.[2])

[1]) Nach der mikrochemischen Methode von F. Pregl durch Herrn Dr. E. Philippi ausgeführt.

[2]) B. A. S.-F., D. R.-P. 188193. Friedländer, Fortschritte der Teerfarbenfabrikation 9, 828.

Digitized by Google

2-Oxy-1,9-benzanthronbenzoat.

2-Oxy-1,9-benzanthron läßt sich nach Schotten-Baumann leicht benzoylieren. Das zunächst ölig ausgeschiedene Benzoat erstarrt allmählich krystallinisch und wurde durch Umkrystallisieren zuerst aus Alkohol (sehr schwer löslich), dann aus Eisessig (leichter löslich) gereinigt. Es bildet glänzende, goldgelbe Nadeln und schmilzt bei 236°. Die Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure ist grün.

0,1077 g gaben 0,3253 CO_2 und 0,0412 H_2O.

	Ber. für $C_{24}H_{14}O_3$ (350,11)	Gef.
C	82,26	82,37
H	4,03	4,28

II. 6,7-Phthaloyl-1,9-benzanthron aus 2-Anthrachinonyl-α-naphthylketon.

(Formeln X und XI).

Bearbeitet mit *Otto von Seybel.*

2-Anthrachinonyl-α-naphthylketon.[1])

10 g Anthrachinon-2-carbonsäurechlorid, 7,5 g Naphthalin und 7,5 g wasserfreies Aluminiumchlorid wurden in 180 g Nitrobenzol unter Chlorcalciumverschluß 10 Stunden auf 75—80° erhitzt. Nach Zusatz von verdünnter Salzsäure wurden Nitrobenzol und unverändertes Naphthalin mit Wasserdampf abgeblasen, der Rückstand nach Entfernung der salzsauren Flüssigkeit durch sehr verdünnte heiße Natronlauge von Anthrachinoncarbonsäure befreit und mit viel siedendem Alkohol ausgezogen, wobei ein schwarzes Harz ungelöst bleibt. Aus dem eingeengten alkoholischen Filtrate scheidet sich das *2-Anthrachinonyl-α-naphthylketon* in hellbraunen kleinen Krystallen aus (Schmelzpunkt etwa 140°), noch stark verunreinigt mit der isomeren β-Naphthalinverbindung,

[1]) Das Verfahren von Caille, Compt. rend. **153**, 393 (1911) zur Darstellung von α-Naphthalinketonen mit Ausschluß der β-Isomeren war zur Zeit dieser Versuche noch nicht bekannt

Digitized by Google

die nur durch häufiges Umkrystallisieren ganz entfernt werden kann. Wir haben das Produkt wiederholt (etwa 12 mal), zunächst aus siedendem Eisessig (bis zum Schmelzpunkt etwa 156°), dann unter Zuhilfenahme von Tierkohle aus siedendem verdünnten Pyridin (bis zum Schmelzpunkt etwa 160°) und schließlich durch Lösen in heißem Chloroform und Zusatz von Alkohol bis zur beginnenden Ausscheidung umkrystallisiert und gereinigt (Schmelzp. 166—166,5°). Die mit diesem Reinigungsvorgange verbundenen Verluste sind groß, die Ausbeute an reiner Verbindung beträgt deshalb nur etwa 25 Proz. der Theorie.

0,1907 g gaben 0,5792 CO_2 und 0,0706 H_2O.

	Ber. für $C_{22}H_{14}O_3$	Gef.
C	82,85	82,83
H	3,90	4,14

Reines 2-Anthrachinonyl-α-naphthylketon bildet feine hellbraune, bei langsamem Krystallisieren rosettenförmig angeordnete Blättchen und schmilzt bei 166—166½°. Es löst sich leicht in Aceton, Chloroform, Benzol, Pyridin, schwerer in Essigester, Amylalkohol, Eisessig, Schwefelkohlenstoff, schwer in Äthylalkohol. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rotbraun. Mit Natriumhydrosulfit und Natronlauge gibt es eine grüne Küpe, die ungebeizte Baumwolle schwach grün anfärbt. An der Luft verschwindet die Färbung vollkommen.

2-Anthrachinonyl-β-naphthylketon.

Diese β-Naphthalinverbindung fällt aus den Eisessig- und Pyridinmutterlaugen der α-Naphthalinverbindung bei Zusatz von Wasser zunächst in sehr unreiner Form (Schmelzpunkt unter 130°). Durch achtmaliges Umkrystallisieren zuerst aus Alkohol mit Tierkohle, dann aus Chloroform und Alkohol wie oben und schließlich aus Eisessig erhielten wir sie rein, mit dem Schmelzpunkt 176—177°.

Digitized by Google

0,0904 g gaben 0,2748 CO_2 und 0,0371 H_2O.

	Ber. für $C_{25}H_{14}O_3$	Gef.
C	82,85	82,90
H	3,90	4,59

2-Anthrachinonyl-β-naphthylketon krystallisiert in zitronengelben mikroskopischen Nadeln, löst sich in konz. Schwefelsäure rot und verhält sich gegen alkalische Natriumhydrosulfitlösung wie die α-Naphthalinverbindung. Dagegen läßt es sich durch Erhitzen mit Aluminiumchlorid unter denselben Bedingungen wie die α-Verbindung nicht zu einem Benzanthronderivate kondensieren, wird vielmehr aus der Schmelze unverändert zurückgewonnen.

6,7-Phthaloyl-1,9-benzanthron (Formel XI).

Man erhitzt eine innige Mischung von 2-Anthrachinonyl-α-naphthylketon mit 4 Tln. wasserfreiem Aluminiumchlorid im Laufe einer Stunde von 100 auf 140° und eine weitere Stunde auf 140—145°. Hierfür das reine Keton vom Schmelzp. 166—167° zu verwenden, ist nicht nötig; ein unreines Produkt, z. B. vom Schmelzpunkt 147—148°, tut dieselben Dienste, da die beigemengte β-Naphthylverbindung bei dem Prozesse unverändert bleibt und von dem gebildeten schwerer löslichen Benzanthronderivate leicht getrennt werden kann. Man zersetzt die schwarze Schmelze mit verdünnter Salzsäure, zieht das Ungelöste mit siedendem Alkohol aus[1]), und krystallisiert den Rückstand wiederholt aus siedendem Nitrobenzol oder besser Anilin.

0,1264 g gaben 0,3857 CO_2 und 0,0422 H_2O.

	Ber. für $C_{25}H_{12}O_3$	Gef.
C	83,31	83,21
H	3,36	3,74

6,7-Phthaloyl-1,9-benzanthron krystallisiert in dunkelgelben, federartig angeordneten kleinen Nadeln und

[1]) Das alkohollösliche Nebenprodukt fällt beim Verdünnen der Lösung mit Wasser in gelben Flocken und löst sich zum Teil in verdünnter Natronlauge mit violetter Farbe.

Digitized by Google

schmilzt bei 325—326° (unkorr.). Die Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure ist rot. Es gibt mit alkalischem Natriumhydrosulfit eine dunkelgrüne Küpe, die auf ungebeizter Baumwolle grüne Färbungen erzeugt, welche an der Luft in Gelb übergehen. Mit alkoholischem Kali verschmolzen, verwandelt es sich in einen schwarzblauen Küpenfarbstoff, wahrscheinlich 6,7,6',7'-Diphthaloylviolanthron, über den in einer späteren Mitteilung berichtet werden soll.

Abbau des 6,7-Phthaloyl-1,9-benzanthrons über 2,3-Phthaloylanthrachinon-5-carbonsäure zum lin. oder 2,3-Phthaloylanthrachinon.

Für den Abbau des 6,7-Phthaloyl-1,9-benzanthrons zur *2,3-Phthaloylanthrachinon-5-carbonsäure* (Formel XII) hielten wir uns an das Verfahren von Liebermann und Roka[1]) zum oxydativen Abbau des 1,9-Benzanthrons zur Anthrachinon-1-carbonsäure. 0,5 g 6,7-Phthaloyl-1,9-benzanthron wurden mit 3 g konz. Schwefelsäure verrieben und 15 ccm Wasser allmählich zugegeben, so daß die Substanz in möglichst feiner Verteilung ausfiel. Dazu fügten wir eine Lösung von 2 g Chromtrioxyd in 20 g Eisessig, erwärmten eine Stunde auf dem siedenden Wasserbad, verdünnten mit Wasser, filtrierten und zogen den mit Wasser ausgewaschenen Niederschlag mehrmals mit verdünntem Ammoniak aus. Die vereinigten Filtrate wurden *heiß* (beim Erkalten scheidet sich Ammonsalz aus) mit Salzsäure gefällt. Die 2,3-Phthaloylanthrachinon-5-carbonsäure scheidet sich in hellgelben Flocken aus. Ausbeute 0,15 g. Sie wurde durch Krystallisation aus Nitrobenzol gereinigt und für die Analyse, nachdem sie mit Alkohol und Äther gewaschen, bei 170° getrocknet.

0,1259 g gaben 0,3329 CO_2 und 0,0334 H_2O.

	Ber. für $C_{22}H_{10}O_6$ (382,08)	Gef.
C	72,23	72,11
H	2,64	2,97

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 1425 (1908). Vgl. auch Bally, Scholl, Ber. d. d. chem. Ges. **44**, 1666 (1911).

Digitized by Google

Die Säure löst sich sehr schwer in Eisessig, bedeutend leichter in Nitrobenzol und krystallisiert daraus in gelben mikroskopischen Nadeln. Sie schmilzt unter Zersetzung, bei raschem Erhitzen bei 338°, nach vorhergehendem starken Sintern und teilweiser Sublimation. In konz. Schwefelsäure löst sie sich mit braunroter Farbe.

Die Säure bildet ein grüngelbes, namentlich in Natronlauge sehr schwer lösliches Natriumsalz, das, mit Natriumhydrosulfit und Natronlauge erhitzt, zunächst eine violette, dann eine olivefarbene und nun mit Luft durchgeschüttelt eine blaue Lösung gibt. Diese erzeugt auf ungebeizter Baumwolle blaue Färbungen, die mit Säuren in Rot umschlagen.

Wird 2,3-Phthaloylanthrachinon-5-carbonsäure der Sublimation unterworfen, so verliert sie Kohlendioxyd und geht über in

2,3- (oder lin.) Phthaloylanthrachinon (Formel XIII).

Das gelbe Sublimat wurde durch Krystallisation aus Eisessig gereinigt.

0,1164 g gaben 0,3325 CO_2 und 0,0330 H_2O.

	Ber. für $C_{22}H_{10}O_4$ (338,08)	Gef.
C	78,09	77,91
H	2,98	3,17

Die Verbindung krystallisiert in feinen gelben Nadeln, färbt sich von etwa 365° an dunkel und schmilzt nach vorherigem Sintern bei 389—390°. Der Schmelzpunkt läßt sich nur in einem dicht oberhalb der Substanz zugeschmolzenen Röhrchen einigermaßen scharf bestimmen. Hierdurch und durch ihr Verhalten beim Verküpen erwies sich die Verbindung als identisch mit dem von E. Philippi[1]) beschriebenen lin. Phthaloylanthrachinon. Der Mischschmelzpunkt mit einem uns von Hrn. Philippi gütig zur Verfügung gestellten Präparate lag bei 389 bis 390°. Mit alkalischem Natriumhydrosulfit gab sie

[1]) Monatsh. **32**, 631 (1911).

Digitized by Google

zunächst eine violettrote Küpe, die bei weiterem Erhitzen grüngelb wurde und nun mit Luft geschüttelt ein graublaues Natriumsalz ausschied. Die Anfärbung aus der Küpe auf ungebeizter Baumwolle ist dunkelgrün und oxydiert sich ebenfalls zu Blau. Mit Säuren schlägt die blaue Farbe in Weinrot um. Mit Oxydationsmitteln (alkal. Ferricyankalium) entsteht wieder der ursprüngliche gelbe Farbstoff. Das blaue Natriumsalz gibt beim Schütteln mit Benzoylchlorid ein wenig gefärbtes Benzoat. In der Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure besteht ein kleiner Unterschied zwischen den Präparaten, den wir aber auf eine schwer entfernbare Verunreinigung des unsrigen zurückführen. Unser Phthaloylanthrachinon löst sich in konz. Schwefelsäure orangegelb, das von Philippi rein gelb.

III. Experimenteller Ausdruck der Beziehungen zwischen Pyranthronfarbstoffen und Pyren.

1. Benzoylierung des Pyrens und Synthese des Pyranthrons.

Behandelt man Pyren[1]) in Schwefelkohlenstoff mit Benzoylchlorid, so erhält man je nach den Reaktionsbedingungen *Mono- oder Di- und Tribenzoylpyren.*

[1]) Da das „Stuppfett" der Quecksilberwerke in Idria, in welchem G. Goldschmiedt seinerzeit ein ergiebiges Ausgangsmaterial für die Darstellung des Pyrens entdeckt hat, infolge Außerbetriebsetzens der alten Muffelöfen seit dem Jahre 1882 nicht mehr gewonnen wird [vgl. Bamberger und Philip, diese Annalen **240**, 160 (1887)], waren wir zur Beschaffung von Pyren im wesentlichen auf die recht mühsame Verarbeitung der höchstsiedenden Bestandteile des Steinkohlenteers angewiesen [Graebe, diese Annalen **158**, 285 (1871); Bamberger und Philip, a. a. O.], wovon uns die Badische Anilin- und Sodafabrik ein Faß gütigst vermittelt und zur Verfügung gestellt hat. Bei der Verarbeitung auf Pyren hatten wir uns der trefflichen Hilfe des Laboranten Max Utzler zu erfreuen. Neuerdings hat Hr. Dr. R. Weitzenböck im hiesigen Institute eine brauchbare Darstellungsmethode für Pyren aufgefunden, die von der leicht zugänglichen *o-Biphenylendiessigsäure* aus über *2,7-Dioxypyren* (?) den Kohlenwasserstoff sofort in reiner Form zu gewinnen ermöglicht. Die Methode wird demnächst in den Monatsheften für Chemie veröffentlicht werden.

Digitized by Google

Für die Darstellung von

3-Benzoylpyren (3-Pyrylphenylketon)

werden 2 g Pyren, 1,6 g Benzoylchlorid und 1,5 g Aluminiumchlorid in 30 ccm Schwefelkohlenstoff zunächst 12 Stunden sich selbst überlassen, dann 12 Stunden auf dem Wasserbade zum Sieden erhitzt. Die Aluminiumchloridverbindung scheidet sich in dunkelroten Krystallen aus. Diese werden, nachdem der Schwefelkohlenstoff abgegossen, in üblicher Weise aufgearbeitet. Das zurückbleibende zunächst harzige Monobenzoylpyren (2,9 g) wird zur Reinigung über das Pikrat in Alkohol gelöst und diese Lösung mit alkoholischer Pikrinsäure versetzt. Das

3-Benzoylpyrenpikrat

scheidet sich allmählich in orangefarbenen kleinen Nadeln aus. Es schmilzt, durch Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt, bei 157°.

0,1992 g gaben 14,2 ccm Stickgas bei 20° und 724 mm Druck.

	Ber. für $C_{29}H_{17}O_8N_3$	Gef.
N	7,85	7,91

Zur Rückverwandlung in *3-Benzoylpyren* zersetzt man das Pikrat durch heißes verdünntes Ammoniak, filtriert, wäscht den Rückstand mit warmem Wasser und reinigt ihn durch Umkrystallisieren aus Alkohol. Gelbe Krystalle vom Schmelzp. 124—125°. Die Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure ist violettrot, wird aber in etwa einer Minute orangerot, indem das Monobenzoylpyren in eine wasserlösliche Sulfosäure übergeht.

0,1439 g gaben 0,4751 CO_2 und 0,0626 H_2O.

	Ber. für $C_{23}H_{14}O$	Gef.
C	90,20	90,05
H	4,58	4,87

Mit 2 Mol. Benzoylchlorid oder einem Überschusse zur Reaktion gebracht, wird Pyren in ein Gemisch von *Di-* und *Tribenzoylpyren* verwandelt, das sich infolge der geringen Löslichkeit des Tribenzoylderivates in Eisessig unschwer in die Bestandteile trennen läßt.

Digitized by Google

6 g Pyren, 10 g Benzoylchlorid und 6 g Aluminiumchlorid in 90 ccm Schwefelkohlenstoff werden zunächst 24 Stunden sich selbst überlassen (Rückflußkühler), dann nach Zufügen von weiteren 3 g Aluminiumchlorid 12 Stunden auf dem Wasserbade zum Sieden erhitzt. Man gießt nach dem Erkalten den Schwefelkohlenstoff ab und erhält nach sachgemäßer Aufarbeitung der roten krystallinischen Aluminiumchloridverbindung 13,5 g Rohprodukt. Dieses wird mit nicht zuviel Methylalkohol ausgekocht, wobei *Di-* und *Tribenzoylpyren* ungelöst bleiben. Man nimmt diese durch siedenden Eisessig in Lösung, erhitzt einige Zeit mit Tierkohle und filtriert. Beim Erkalten scheidet sich

3,5,8-Tribenzoylpyren (Formel XXIII).

krystallinisch aus und wird durch weiteres Umkrystallisieren aus Eisessig und schließlich aus Xylol gereinigt. Es bildet gelbe Nadeln vom Schmelzp. 239—240°. Ausbeute 1,6 g. In konz. Schwefelsäure löst es sich gelbstichig rot.

0,1382 g gaben 0,4383 CO_2 und 0,0545 H_2O.

	Ber. für $C_{37}H_{22}O_3$	Gef.
C	86,35	86,49
H	4,31	4,41

Das

3,8-Dibenzoylpyren (Formel XV)

gewinnt man durch starkes Einengen des Eisessigfiltrates vom Tribenzoylpyren. Die ausgeschiedenen Krystalle werden durch Umkrystallisieren zuerst aus Eisessig, dann aus Alkohol gereinigt. Ausbeute etwa 3 g. 3,8-Dibenzoylpyren bildet feine gelbe Nadeln, schmilzt bei 158 bis 160° und löst sich gelbstichig rot in konz. Schwefelsäure.

0,1135 g gaben 0,3651 CO_2 und 0,0454 H_2O.

	Ber. für $C_{30}H_{18}O_2$	Gef.
C	87,77	87,73
H	4,42	4,47

Digitized by Google

Versuch zum oxydativen Abbau des 3,8-Dibenzoylpyrens zu Pyrenchinon.

0,12 g 3,8-Dibenzoylpyren wurden mit 3,6 ccm wäßriger Kaliumbichromatlösung (enthaltend 25 g Salz im Liter), 0,75 ccm konz. Schwefelsäure und 1 ccm Eisessig 10 Stunden zum Sieden erhitzt. Die Chromsäure ist reduziert, das gelbe Keton in ein braunrotes Produkt verwandelt. Es wurde kalt filtriert. Das Filtrat gab an Äther kleine Mengen Benzoesäure ab; der braunrote Rückstand, welcher an 50° warme verdünnte Sodalösung nichts abgab, also keine „Pyrensäure" enthielt, löste sich in Alkohol gelb. *Diese alkoholische Lösung wurde mit einem Tropfen verdünnter Natronlauge bordeauxrot* [charakteristische Reaktion auf Pyrenchinon[1])] *mit genau demselben Farbentone wie ein uns von Hrn. Prof. Guido Goldschmiedt gütig zur Verfügung gestelltes Vergleichspräparat von ungereinigtem braunroten Pyrenchinon aus Pyren. Auch veränderte die bordeauxrote Lösung ihre Farbe beim Schütteln mit Luft nicht.*

Unser Produkt bestand aber noch zum größten Teile aus unverändertem Dibenzoylpyren, und die Isolierung und Reinigung des darin enthaltenen Pyrenchinons war, wie wir uns durch Krystallisationsversuche und Schmelzpunktsbestimmungen überzeugten, bei der kleinen Substanzprobe vollkommen ausgeschlossen. Wir mußten uns daher mit dem angeführten Identitätsbeweise begnügen.

Beim

Erhitzen von Di- und Tribenzoylpyren mit Aluminiumchlorid

haben wir beobachtet, daß bei *langsamem* Ansteigen der Temperatur die Reaktion nicht den gewünschten Verlauf nimmt. Es werden die Benzoyle wieder abgespalten bevor die für die Bildung des Benzanthronringes erforderliche Temperatur erreicht ist. Es ist also hier wie auch

[1]) Bamberger und Philip, diese Annalen **240**, 166 (1887).

Digitized by Google

in einigen anderen Fällen nötig, in das *vorher* auf die Reaktionstemperatur gebrachte Bad einzufahren. Für die

Kondensation von 3,8-Dibenzoylpyren zu Pyranthron

verfährt man demgemäß so, daß man mit einer innigen Mischung von 1 g Dibenzoylpyren mit 8 g Aluminiumchlorid in ein auf 155—160° geheiztes Bad eingeht und eine Stunde bei dieser Temperatur erhält. Der violette Kuchen wird mit verdünnter Salzsäure zersetzt, der Rückstand erst mit heißem Alkohol und Äther ausgewaschen, dann mit einer heißen Lösung von Natriumhydrosulfit und wenig Natronlauge ausgeküpt. Aus der fuchsinroten Küpe wird der Farbstoff durch einen Luftstrom ausgefällt und durch Umkrystallisieren aus Nitrobenzol gereinigt. Er krystallisiert entweder in derben rotbraunen oder feinen rotgelben Nadeln, löst sich in Vitriolöl mit blauer Farbe, küpt und färbt und verhält sich in jeder Hinsicht wie Pyranthron.[1]) Die Ausbeute betrug 0,24 g oder 25 Proz. der Theorie.

0,0628 g gaben 0,2032 CO_2 und 0,0229 H_2O.

	Ber. für $C_{30}H_{14}O_2$	Gef.
C	88,67	88,25
H	3,45	4,08

Bei der

Kondensation des 3,5,8-Tribenzoylpyrens zu 3-Benzoylpyranthron (Formeln XXIII und XXIV)

und der Aufarbeitung des erhaltenen blauen Kuchens verfuhren wir in ganz derselben Weise. Das von der Salzsäure getrennte Rohprodukt wurde mit Alkohol ausgekocht und dann aus Nitrobenzol umkrystallisiert. Wir erhielten metallisch glänzende, kleine, rotbraune Nadeln, löslich in Vitriolöl mit blauer Farbe. Die Löslichkeit in Nitrobenzol war geringer als bei Pyranthron, die Küpe mehr violettrot statt fuchsinrot, die Anfärbung etwas braunstichiger als bei Pyranthron.

[1]) Scholl, Ber. d. d. chem. Ges. **43**, 350 (1910).

Digitized by Google

0,1171 g gaben 0,3757 CO_2 und 0,0384 H_2O.

	Ber. für $C_{37}H_{18}O_3$	Gef.
C	87,04	87,50
H	3,55	3,67

Aus der Analyse scheint hervorzugehen, daß das Benzoylpyranthron durch etwas Pyranthron verunreinigt war, das Benzoyl also bei der Reaktionstemperatur von 155—160° durch das Aluminiumchlorid langsam abgespalten wird. Als wir bei einer Wiederholung des Versuches mit der Temperatur um etwa 10° höher gingen, erhielten wir in der Tat *fast reines Pyranthron.*

2. Naphthoylierung des Pyrens und Synthese von Dibenzpyranthronen.

a) Versuche in der α-Naphthalinreihe.

3,8- und 3,10-Di-α-naphthoylpyren.

Man läßt 4 g Pyren mit 60 ccm Schwefelkohlenstoff, 8 g α-Naphthoylchlorid und 6 g Aluminiumchlorid 2 Stunden bei Zimmertemperatur stehen und erhitzt dann 8 Stunden am Rückflußkühler zum Sieden, versetzt die Masse nach dem Erkalten mit verdünnter Salzsäure, treibt den Schwefelkohlenstoff mit Wasserdampf ab, filtriert heiß (das Filtrat scheidet beim Erkalten α-Naphthoesäure ab) und kocht den Rückstand mit verdünnter Natronlauge aus. Der gelbgrüne Rückstand ist eine Mischung von 3,8- und 3,10-Di-α-naphthoylpyren (Ausbeute nahezu quantitativ), die durch siedenden Eisessig getrennt werden können. Man kocht einige Zeit mit 1100 ccm Eisessig aus, worin das

3,8-Di-α-naphthoylpyren (Formel XVII)

unlöslich ist und krystallisiert dieses wiederholt aus siedendem Nitrobenzol, wobei der Schmelzpunkt auf 271,5—273° steigt. Es bildet hellgelbe viereckige mikroskopische Blättchen, löslich mit blaustichig roter Farbe in konz. Schwefelsäure.

Digitized by Google

0,1008 g gaben 0,3294 CO_2 und 0,0428 H_2O.

	Ber. für $C_{33}H_{22}O_2$ (510,18)	Gef.
C	89,38	89,12
H	4,35	4,75

Das heiße Eisessigfiltrat vom 3,8-Di-*α*-naphthoylpyren enthält das

3,10-Di-α-naphthoylpyren (Formel XXII)

und scheidet es beim Erkalten krystallinisch aus. Das Keton wird durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Eisessig oder besser Xylol, worin es sich bedeutend leichter löst, das erste Mal mit wenig Tierkohle, gereinigt. Die Ausbeute beträgt 1,8 g und ist besser als an der isomeren 3,8-Verbindung. Es bildet gelbe Blättchen und schmilzt bei 219—220°, löst sich in konz. Schwefelsäure wie die 3,8-Verbindung blaustichig rot und wird bei 100—110° in eine wasserlösliche Sulfosäure verwandelt, deren gelbgrüne alkalische Lösung, mit Natriumhydrosulfit erwärmt, blau wird.

0,1638 g gaben 0,5344 CO_2 und 0,0682 H_2O.

	Ber. für $C_{33}H_{22}O_2$ (510,18)	Gef.
C	89,38	88,98
H	4,35	4,66

Das Keton löst sich leicht in 20 Tln. Phenylhydrazin, es bilden sich aber selbst bei halbstündigem Sieden dieser Lösung kaum nennenswerte Mengen eines Hydrazons, was auf sterische Gründe zurückzuführen sein dürfte.

5,6,5',6'-Dibenzpyranthron (Formel XVIII).

Eine feingepulverte Mischung von 1 g 3,8-Di-*α*-naphthoylpyren mit 4 g wasserfreiem Aluminiumchlorid wird 40 Minuten auf 140° erhitzt. Man zersetzt die schwarzblaue Masse mit verdünnter Salzsäure, kocht den kleine Mengen anorganischer Substanz hartnäckig festhaltenden Rückstand einen Tag lang mit viel verdünnter Salzsäure, löst ihn in siedendem Nitrobenzol und engt das

Digitized by Google

Filtrat stark ein. Beim Erkalten scheidet sich der Farbstoff als braunes, undeutlich krystallinisches Pulver aus, das, nochmals in derselben Weise mit Salzsäure und Nitrobenzol behandelt, immer noch 0,5 Proz. Asche hinterläßt.

Die Elementaranalyse wurde nach der mikrochemischen Methode von F. Pregl[1]) mit drei verschiedenen bei 200° getrockneten Proben von je rund 6 mg Substanz ausgeführt. Bei zweien derselben erfreuten wir uns der Unterstützung des Hrn. Prof. Pregl selbst. Wir führen von den drei Analysen, die untereinander gut übereinstimmende Werte gaben, nur eine an.

6,39 mg[2]) gaben 20,85 CO_2 und 2,09 H_2O.

	Ber. für $C_{38}H_{18}O_2$ (506,14)	Gef.
C	90,09	88,99
H	3,58	3,66

Der Farbstoff löst sich verhältnismäßig leicht in siedendem Pyridin, in konz. Schwefelsäure mit blauer Farbe wie Pyranthron.[3]) Er wird durch heißes alkalisch gemachtes Natriumhydrosulfit zu einem rotstichig blauen, schwer löslichen Küpensalze reduziert. In der Suspension nimmt ungebeizte Baumwolle eine rein blaue Färbung an, die an der Luft in ein schönes Orangerot übergeht, vom Tone des bromierten Pyranthrons („Indanthren-Scharlach" des Handels).

5,6,5′,6′-Dibenzpyranthron entsteht auch, aber in äußerst geringer Menge beim Verbacken des *3,10-Di-α-naphthoylpyrens* mit Aluminiumchlorid. Seine Entstehung ist in diesem Falle zurückzuführen auf eine nicht ganz entfernbare Verunreinigung des 3,10-Di-α-naphthoylpyrens durch die isomere 3,8-Verbindung. Das 3,10-Dinaphthoylpyren oder ein Umwandlungsprodukt des-

---

[1]) Abderhalden, Handb. d. biochem. Arbeitsmethoden 5, 1307 (1911).

[2]) Nach Abzug von 0,03 mg Asche.

[3]) Scholl, Ber. d. d. chem. Ges. 43, 350 (1910).

Digitized by Google

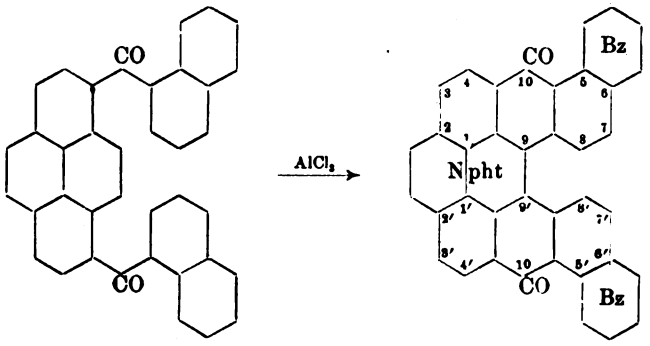
selben[1]) wirkt dabei als Substrat, auf dem sich die kleine Menge gebildeten Farbstoffs niederschlägt, und gibt diesen an heißes alkalisches Hydrosulfit ebenso schwer ab wie etwa gefärbte Baumwolle.

b) Versuche in der β-Naphthalinreihe.

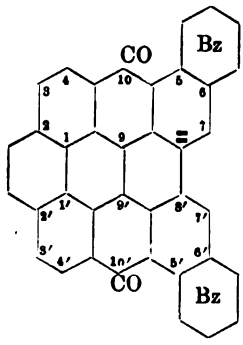
3,8- und 3,10-Di-β-naphthoylpyren.

Man versetzt 6 g Pyren in 90 ccm Schwefelkohlenstoff mit 11,4 g β-Naphthoylchlorid, fügt 9 g Aluminium-

[1]) 3,10-Di-α-naphthoylpyren selbst unterliegt wahrscheinlich folgenden Veränderungen beim Verbacken mit Aluminiumchlorid, die wir aber nicht experimentell verfolgt haben. Es erfolgt zunächst die normale Benzanthronkondensation:



unter Bildung von 5,6,5′,6′-Dibenz-1,9,1′9′-naphthodianthron und dieses wird durch weitere Wirkung des Aluminiumchlorids, wie das *meso*-Benzdianthron von Scholl und Mansfeld (Formel III) in *meso*-Naphthodianthron (Formel IV), in ein 5,6,5′,6′-Dibenz-*meso*-anthradianthron



verwandelt.

Digitized by Google

chlorid dazu, läßt über Nacht bei Zimmertemperatur stehen und erhitzt dann 10 Stunden am Rückflußkühler zum Sieden. Man gießt den Schwefelkohlenstoff ab, zersetzt den dunkelroten Kuchen mit verdünnter Salzsäure und kocht den gut ausgewaschenen Rückstand mit verdünnter Natronlauge aus. Das in guter Ausbeute entstandene, ziegelrote Rohprodukt kocht man mit $^1/_2$ Liter Benzol, filtriert nötigenfalls und dampft das Filtrat auf etwa $^1/_4$ seines ursprünglichen Volumens ein. Am nächsten Tage hat sich das schwerer lösliche

3,8-Di-β-naphthoylpyren (Formel XIX)

zum größten Teile ausgeschieden und wird durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Xylol oder besser Nitrobenzol, das erste Mal mit wenig Tierkohle, gereinigt. Für die Analyse wurde es bei 180° getrocknet.

0,1042 g gaben 0,3396 CO_2 und 0,0427 H_2O.
0,1263 g „ 0,4158 CO_2 „ 0,0516 H_2O.

	Ber. für $C_{38}H_{22}O_2$ (510,18)	Gef.	
C	89,38	88,89	89,79
H	4,35	4,59	4,57

Das Diketon bildet flache gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 289° und ist in der Kälte schwer löslich in den gebräuchlichen Mitteln. Die Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure ist fuchsinrot. Es gibt bei längerem Kochen mit Phenylhydrazin ein in Alkohol fast unlösliches in gelben Blättchen krystallisierendes Hydrazon.

Aus der vom 3,8-Di-β-naphthoylpyren abfiltrierten benzolischen Mutterlauge gewinnt man das

3,10-Di-β-naphthoylpyren (Formel XXII),

indem man die Lösung mit Tierkohle kocht, filtriert und heiß mit 18 g Pikrinsäure in 80 ccm Benzol versetzt. Am nächsten Tage hat sich das Keton in Form seines Pikrates in orangegelben schlecht ausgebildeten Krystallen ausgeschieden.[1]) Da es, aus diesem Pikrat durch

[1]) Pyrenpikrat ist in Benzol leicht löslich.

Digitized by Google

Ammoniak frei gemacht und getrocknet (5 g), die zum Umkrystallisieren erforderliche Reinheit noch nicht besaß, sich z. B. aus heißem Eisessig als Öl ausschied, wurde es von neuem in wenig kaltem Benzol gelöst, wobei gegebenen Falles etwas des 3,8-Di-β-naphthoylpyrens ungelöst bleibt, und mit einer kalt gesättigten benzolischen Lösung von 5 g Pikrinsäure versetzt. Am nächsten Tage wurde von dem auskrystallisierten Pikrate abgesaugt, dieses durch Ammoniak zersetzt und der Rückstand wiederholt aus siedendem Eisessig umkrystallisiert. Gelbe Krystalle vom Schmelzp. 195,5—197.[0][1]) Die Ausbeute ist geringer als an der isomeren 3,8-Verbindung.

0,1041 g gaben 0,3415 CO_2 und 0,0394 H_2O.

	Ber. für $C_{38}H_{22}O_2$ (510,18)	Gef.
C	89,38	89,47
H	4,35	4,24

7,8,7',8'-Dibenzpyranthron (Formel XX).

Eine fein zerriebene Mischung von 1 g 3,8-Di-β-naphthoylpyren mit 8 g Aluminiumchlorid wird eine halbe Stunde auf 145—155° erhitzt, der Kuchen mit verdünnter Salzsäure zersetzt und das ausgewaschene und getrocknete braune Pulver mit viel Nitrobenzol ausgekocht. Der Farbstoff löst sich sehr langsam und fällt beim Einengen der Filtrate als undeutlich krystallinisches braunes Pulver mit grünem Oberflächenglanz wieder aus. Infolge des schwer entfernbaren Aschengehaltes von etwa 1 Proz. gab die Elementaranalyse mit der Theorie nur annähernd übereinstimmende Werte. Die färberischen Eigenschaften lassen aber keinen Zweifel über seine Natur. Er gibt, mit alkalisch gemachter Natriumhydrosulfitlösung erwärmt, ein fast unlösliches blaues Küpensalz. Baumwolle färbt sich in der siedenden Suspension langsam blau und nimmt an der Luft eine orange-

[1]) Bei Wiederholung des Versuches ist es uns nicht gelungen, die Verbindung in reiner Form zu erhalten.

Digitized by Google

bis braunrote Farbe an. Der Ton ist etwas röter als beim oben beschriebenen 5,6,5′,6′-Dibenzpyranthron.

Wie in der α-Naphthalinreihe, so gibt auch hier das niedriger schmelzende 3,10-Di-β-naphthoylpyren infolge eines geringen nicht entfernbaren Gehaltes an 3,8-Di-β-naphthoylpyren beim Verbacken mit Aluminiumchlorid eine entsprechend kleine Menge 7,8,7′,8′-Dibenzpyranthron.

IV. Konstitution und Synthese des Violanthrons.

4,4′-Dibenzoyl-1,1′-binaphthyl (Formel XXV).

Man gewinnt diese Verbindung, wenn man 2,5 g 1,1′-Binaphthyl mit 2,8 g Benzoylchlorid in 30 ccm Schwefelkohlenstoff löst, 3 g gepulvertes Aluminiumchlorid hinzufügt, das Ganze erst 11 Stunden sich selbst überläßt, dann 6 Stunden auf dem Wasserbade zum Sieden erhitzt, den Schwefelkohlenstoff abgießt und den rotbraunen Sirup in üblicher Weise mit verdünnter Salzsäure und Wasserdampf behandelt. Das zurückbleibende braungelbe Harz wird, nachdem die Salzsäure abgegossen und mit Salzsäure nachgewaschen worden ist, noch mit verdünnter siedender Natronlauge nachbehandelt. Es ist bei gewöhnlicher Temperatur spröde und liefert ein hellgelbes Pulver, schmilzt unter Wasser zusammen, ist schwer löslich in Alkohol und Ligroin, leicht löslich in den meisten anderen organischen Mitteln, ließ sich aber nicht zum Krystallisieren bringen. Verdünnte Lösungen zeigen *leuchtende grüne Fluorescenz.* Es ist daher wahrscheinlich, daß das Produkt kleine Mengen *Dibenzoylperylen*[1]) oder *Bibenzanthronyl* enthält, wodurch es auch am Krystallisieren gehindert wird.

Für die Analyse wurde es aus Eisessiglösung durch Wasser gefällt und bei 110° getrocknet.

0,1441 g gaben 0,4682 CO_2 und 0,0651 H_2O.

	Ber. für $C_{34}H_{22}O_2$	Gef.
C	88,31	88,61
H	4,80	5,05

[1]) Scholl, Seer u. Weitzenböck, Ber. d. d. chem. Ges. 43, 2208 (1910).

Digitized by Google

Der Beweis für die angenommene Stellung der Benzoyle wird in einer besonderen Mitteilung erbracht werden.

Bei den Versuchen zur

Umwandlung des
4,4'-Dibenzoyl-1,1'-binaphthyls in Violanthron (Formel XXVI)

durch Verbacken mit Aluminiumchlorid hat sich gezeigt, daß es zur Vermeidung der Bildung höher kondensierter Produkte sich empfiehlt, mit der Temperatur nicht so hoch zu gehen wie bei der Darstellung des Benzanthrons und seiner einfachen Derivate. Man erhitzt ein inniges Gemisch von 1 Tl. (16 g) Dibenzoylbinaphthyl mit 8 Tln. Aluminiumchlorid $8^1/_2$ Stunden auf 95—100°, zersetzt den schwarzen Kuchen mit verdünnter Salzsäure, wäscht den Rückstand mit verdünnter Salzsäure, zieht ihn zuerst mit siedendem Alkohol, dann mit kaltem Xylol aus (mit Xylol zum Sieden erhitzen und erkalten lassen), und krystallisiert das Ungelöste wiederholt aus siedendem Nitrobenzol. Die Ausscheidung wird erst das dritte Mal deutlich krystallinisch.

	Isoviolanthron	Violanthron	Farbstoff aus Dibenzoyl-binaphthyl
Aussehen der krystallisierten Substanz	grüner Oberflächenglanz	blauschwarz	blauschwarz
Lösung in Nitrobenzol	rotviolett, gelbrote Fluorescenz	blau, rotbraune Fluorescenz	blau, rotbraune Fluorescenz
Lösung in Vitriolöl	grün	blauviolett	blauviolett
Fällung aus Vitriolöl durch Wasser	blauviolett	rotviolett	rotviolett
Hydrosulfitküpe	küpt schwer, kornblumenblau mit roter Fluorescenz	küpt leicht, rotviolett mit roter Fluorescenz	küpt leicht, rotviolett mit roter Fluorescenz

Digitized by Google

0,1415 g gaben 0,4651 CO_2 und 0,0436 H_2O.

	Ber. für $C_{34}H_{16}O_2$	Gef.
C	89,45	89,64
H	3,53	3,45

Die Elementaranalyse einerseits, der Vergleich des Farbstoffs mit reinstem uns von der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik freundlichst zur Verfügung gestellten krystallisiertem *Violanthron* und *Isoviolanthron* andererseits, lassen *keinen Zweifel an seiner Identität mit Violanthron.*

V. Versuche mit α-Furyl-1-naphthylketon.

Ein Produkt, das wohl in der Hauptsache bestand aus

α-Furyl-1-naphthylketon, $C_4H_3O(\alpha).CO.(1)C_{10}H_7$,

das mit den Kennzeichen vollkommener Reinheit zu erhalten aber nicht gelang, haben wir auf folgendem Wege dargestellt. In eine Lösung von 8 g Naphthalin und 8 g Brenzschleimsäurechlorid in 50 ccm Schwefelkohlenstoff wurden 9 g gepulvertes Aluminiumchlorid eingetragen, das Gemisch zuerst 12 Stunden sich selbst überlassen, dann 9 Stunden auf dem Wasserbade zum Sieden erhitzt. Der Schwefelkohlenstoff wurde von dem braunen öligen Reaktionsprodukte abgegossen, dieses in üblicher Weise aufgearbeitet und das Keton schließlich aus alkalischer Flüssigkeit mit Äther aufgenommen. Der Ätherrückstand destillierte unter gewöhnlichem Druck in der Hauptsache von 360—365° und gab ein zähflüssiges Destillat, das auf keine Weise zum Krystallisieren zu bringen war, vielleicht infolge der Beimengung von etwas α-Furyl-2-naphthylketon. Nach der Analyse bestand es jedenfalls im wesentlichen aus *Furylnaphthylketon.*

0,1816 g gaben 0,5365 CO_2 und 0,0738 H_2O.

	Ber. für $C_{15}H_{10}O_2$	Gef.
C	81,05	80,57
H	4,54	4,55

Versuche, ein p-Nitrophenylhydrazon des Ketons darzustellen, waren ohne Erfolg. Beim Zusammenbacken

Digitized by Google

mit Aluminiumchlorid lieferte das Keton ein festes, braunes, nicht krystallisierbares Produkt, aus dem wir keine einheitlichen Verbindungen herausholen konnten.

VI. Versuche in der Reihe des Thiophanthrens.

1. 3,4-Benzthiophanthron-8 aus α-Thienyl-1-naphthylketon.

Von den beiden in Betracht kommenden Wegen für die Darstellung von

α-Thienyl-1-naphthylketon (α-Thenoyl-1-naphthalin),

— Thiophen und 1-Naphthoylchlorid oder Naphthalin und α-Thiophencarbonsäurechlorid — wählten wir, wohl nicht ganz zweckmäßig[1]) den letzteren und brachten 7,3 g α-Thiophencarbonsäurechlorid[2]) mit 6,4 g Naphthalin in 50 ccm Schwefelkohlenstoff mit 7 g Aluminiumchlorid zur Reaktion, indem wir die Mischung zunächst 12 Stunden sich selbst überließen, dann 10 Stunden auf dem Wasserbade zum Sieden erhitzten. Man gießt den Schwefelkohlenstoff von der in schönen Krystallen ausgeschiedenen Aluminiumdoppelverbindung ab, zersetzt letztere mit Salzsäure, behandelt mit Wasserdampf und nimmt das nicht flüchtige Öl aus alkalischer Flüssigkeit mit Äther auf. Durch fraktionierte Destillation unter gewöhnlichem Druck erhält man das Keton als ein bei 383° (unkorr.) siedendes Öl, das nach einiger Zeit krystallinisch erstarrt. Es löst sich leicht in heißem Methylalkohol und krystallisiert daraus in fast farblosen derben Nadeln vom Schmelzp. 68—69°. Ausbeute an reinem Keton 7—9 g. Hat man erst einmal das Keton in krystallinischer Form, so erübrigt sich bei weiteren Darstellungen die Destillation. Man kann dann das rohe Keton durch

---

[1]) Vgl. V. Meyer, die Thiophengruppe (Braunschweig 1888), S. 167 und betr. Konstitution der fraglichen Ketone S. 156 u. 170.

[2]) Peter, Ber. d. d. chem. Ges. 18, 542 (1885). Wir stellten das Chlorid nach der bequemen Methode für Säurechloride von Hans Meyer, Monatsh. 22, 109 (1901) dar.

Digitized by Google

Impfen leicht zum Erstarren bringen. Die Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure ist orange.

0,2053 g gaben 0,5678 CO_2 und 0,0797 H_2O.
0,2170 g „ 0,2096 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{15}H_{10}OS$	Gef.
C	75,59	75,43
H	4,23	4,34
S	13,46	13,27

Für die Umwandlung in

3,4-Benzthiophanthron-8 (Formel XXVIII)

erhitzten wir das α-Thienyl-1-naphthylketon mit 4 Tln. Aluminiumchlorid 10 Minuten auf 140—144° (ins heiße Bad einfahren) und erhielten durch Zersetzen des Kuchens mit verdünnter Salzsäure und Auswaschen des Rückstands mit Alkohol und Äther einen braunen Körper, der zunächst durch wiederholtes Lösen in Chloroform, Behandeln der Lösung mit Tierkohle und Ausfällen durch Ligroin gereinigt wurde. Aus siedender xylolischer Lösung scheidet er sich beim Erkalten als braunes Pulver aus und kann durch öftere Wiederholung dieses Vorganges krystallinisch erhalten werden.

0,1288 g gaben 0,3583 CO_2 und 0,0444 H_2O.

	Ber. für $C_{15}H_8OS$	Gef.
C	76,23	75,87
H	3,41	3,86

Trotz der ziemlich gut stimmenden Analysenwerte ist der Körper wahrscheinlich nicht einheitlich. Er beginnt bei 210° zu sintern, ist aber bei 250° noch nicht geschmolzen. In Vitriolöl löst er sich mit rotbrauner Farbe.

Durch Verschmelzen des Produktes mit alkoholischem Kali erhält man einen Küpenfarbstoff, der aus violetter Hydrosulfitküpe auf ungebeizter Baumwolle Färbungen erzeugt, die an der Luft in graugrün übergehen. Der Farbstoff ist vermutlich die dem Violanthron entsprechende Verbindung der Formel $C_{30}H_{12}O_2S_2$.

Digitized by Google

2. Pyrthiophanthron aus 3,8-Di-α-thenoylpyren.

3,8- und 3,10-Di-α-thenoylpyren.

Eine Lösung von 4 g Pyren und 6 g α-Thiophencarbonsäurechlorid in 120 ccm Schwefelkohlenstoff wurde mit 6 g gepulvertem Aluminiumchlorid versetzt, die Mischung zuerst 12 Stunden sich selbst überlassen, dann $6^1/_2$ Stunden auf dem Wasserbade zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wurde der Schwefelkohlenstoff abgegossen und das dunkelrote Harz zuerst mit verdünnter Salzsäure, dann mit verdünnter Natronlauge ausgekocht. Der Rückstand wurde nach dem Erkalten gepulvert und mehrmals mit viel siedendem Methylalkohol ausgezogen. Ungelöst blieb in einer Ausbeute von 4 g das

3,8-Di-α-thenoylpyren (Formel XXIX).

Es krystallisiert aus siedendem Xylol, worin es schwer löslich ist, in gelben kleinen lanzettförmigen, vielfach sternförmig angeordneten Blättchen (Ausbeute 1,2 g reine Substanz), löst sich in Vitriolöl mit roter Farbe und schmilzt bei 278—279°.

0,1109 g gaben 0,3001 CO_2 und 0,0384 H_2O.
0,1022 g „ 0,1136 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{26}H_{14}O_2S_2$	Gef.
C	73,89	73,80
H	3,34	3,87
S	15,19	15,26

Aus den methylalkoholischen Auszügen scheidet sich das isomere

3,10-Di-α-thenoylpyren (Formel XXXI)

zum Teil beim Erkalten, zum Teil beim Einengen der Lösung in einer Gesamtausbeute von 3,1 g aus. Es wurde durch fünfmaliges Umkrystallisieren aus Eisessig mit Tierkohle rein erhalten (Ausbeute nur 0,3 g), bildet dann kleine gelbe Krystallblätter vom Schmelzp. 191 bis 192° und löst sich in Vitriolöl mit derselben roten Farbe wie das 3,8-Di-α-thenoylpyren.

Digitized by Google

0,1066 g gaben 0,2897 CO_2 und 0,0334 H_2O.

	Ber. für $C_{26}H_{14}O_2S_2$	Gef.
C	73,89	74,12
H	3,34	3,50

Für die Kondensation zum

Pyrthiophanthron (Formel XXX)

wurde das 3,8-Di-*α*-thenoylpyren mit 8 Tln. Aluminiumchlorid eine Stunde auf 150—158° erhitzt (ins heiße Bad einfahren). Der schwarze Kuchen wird mit verdünnter Salzsäure zersetzt, der Rückstand erst mit Alkohol ausgekocht, dann mit Hydrosulfit und Natronlauge ausgeküpt, und das aus der Küpe durch Luft ausgeschiedene Produkt zweimal aus Nitrobenzol umkrystallisiert. Rotbraune mikroskopische Nadeln. Ausbeute aus 1 g Keton 0,2 g reiner Farbstoff.

0,0989 g gaben 0,2709 CO_2 und 0,0261 H_2O.

	Ber. für $C_{26}H_{10}O_2S_2$	Gef.
C	74,61	74,70
H	2,41	2,95

Der Farbstoff löst sich in Vitriolöl blau wie Pyranthron. Seine Küpe ist im durchfallenden Lichte kirschrot, im auffallenden violettstichig und zeigt starke braune Fluorescenz. Die Anfärbung ist rot und geht an der Luft in braunrot über.

Unter den gleichen Bedingungen erhält man durch Verbacken mit Alumiuiumchlorid auch einen

Küpenfarbstoff aus 3,10-Di-α-thenoylpyren.

(Formeln XXXI und XXXII).

Er ist braun, seine Küpe blauviolett und von geringerer Verwandtschaft zu ungebeizter Baumwolle wie der vorbeschriebene. Die Ausfärbungen werden an der Luft hellbraun. Die Lösungsfarbe in Vitriolöl ist rotviolett.

Digitized by Google

Beiträge zur Kenntnis der Valenz des Kohlenstoffs, Arsens und Siliciums;

von *Wilhelm Schlenk.*

[Mitteilung aus dem chemischen Laboratorium der kgl. bayrischen Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingelaufen am 25. September 1912.)

I. Zur Kenntnis des dreiwertigen Kohlenstoffs.

[VIII. Mitteilung über Triarylmethyle.]

Das theoretische Interesse, welches der dreiwertige Kohlenstoff bietet, hat mich veranlaßt, in Gemeinschaft mit mehreren Mitarbeitern meine Studien über diesen Gegenstand fortzusetzen. Der erste Abschnitt der vorliegenden Arbeit enthält die wesentlichsten Resultate unserer neueren Untersuchungen, soweit dieselben schon bis zu einem gewissen Abschluß gelangt sind.

1. Über Triphenylmethyl und Derivate desselben.

Lösungszustand des Triphenylmethyls.

[Mitbearbeitet von *Leopold Mair.*]

Bekanntlich existiert, wie Schmidlin[1]) zuerst beobachtet hat, das „Triphenylmethyl“ in seinen Lösungen gleichzeitig in zwei Zuständen, einem farblosen und einem gefärbten, die sich in einem Gleichgewicht befinden. Die vor zwei Jahren von mir in Gemeinschaft mit Hrn. T. Weickel gefundene Tatsache, daß das Tri*bi*phenylmethyl in Lösung vollkommen monomolekular, gleichzeitig aber auch nur in gefärbtem Zustand vorhanden ist, brachte eine endgültige Aufklärung darüber, wie die beiden Modifikationen des „Triphenylmethyls“ aufzufassen sind: der in Lösung farblos vorhandene, quantitativ weit überwiegende Anteil der Substanz ist Hexaphenyläthan, der gefärbte Anteil dagegen wahres Triphenylmethyl.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 2471 (1908).

Digitized by Google

Für diesen auf Analogie gegründeten, sicheren Schluß hat vor kurzem J. Piccard[1]) auf ganz anderem Wege, nämlich durch Anwendung des Beerschen Verdünnungsgesetzes auf Triphenylmethyllösungen, eine Bestätigung erbracht.

Eine Tatsache, die wohl allen Chemikern, welche mit Triphenylmethyl gearbeitet haben, aufgefallen sein wird, ist, daß die Triphenylmethyllösungen in der Wärme viel intensivere Farbe besitzen als bei gewöhnlicher Temperatur oder gar bei der Temperatur einer Kältemischung. Eine einfache Erklärung für diese Erscheinung ist die Annahme, daß sich das Gleichgewicht

$$(C_6H_5)_3{=}C{-}C{=}(C_6H_5)_3 \rightleftharpoons 2(C_6H_5)_3{-}C$$

mit steigender Temperatur nach rechts verschiebt, d. h. daß das Hexaphenyläthan bei höherer Temperatur stärker dissoziiert ist als bei niedriger. Daß diese Annahme auch tatsächlich richtig ist, folgt aus den unten wiedergegebenen experimentell erhaltenen Daten.

Die bis jetzt vorliegenden Molekulargewichtsbestimmungen des Triphenylmethyls[2]) sind alle nach der kryoskopischen Methode ausgeführt worden und ergaben Werte, auf Grund derer das Triphenylmethyl z. B. in gefrierendem Benzol nahezu vollständig dimolekular, somit als Hexaphenyläthan, in Lösung enthalten sein muß. Mit Hilfe eines von Prof. Dr. K. Drucker (Leipzig) konstruierten Apparates für ebullioskopische Molekulargewichtsbestimmungen, der ganz vorzüglich funktioniert, haben wir nun das Molekulargewicht des „Triphenylmethyls" in siedenden benzolischen Lösungen ermittelt. Wir erhielten dabei Werte, welche zeigen, daß unter entsprechenden Versuchsbedingungen die Dissoziation der Verbindung eine recht beträchtliche sein kann.

I.	0,3271 g	gaben in	19,29	Benzol	0,112° Siedep.-Erhöhung.
II.	0,4196 g	„	„ 20,31	„	0,132° „
III.	0,4800 g	„	„ 19,81	„	0,159° „
IV.	0,3662 g	„	„ 19,44	„	0,127° „

[1]) Diese Annalen **381**, 347 (1910).

[2]) Siehe Gomberg, Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 2041 (1904).

Digitized by Google

Gef. Molgew.				Gehalt an monomolekularer Substanz (Gewichtsprozent)			
I	II	III	IV	I	II	III	IV
382	394	384	374	27,2	23,3	26,5	29,9

Die Konstante des Benzols wurde für unsere Arbeitsbedingungen durch eine lange, sehr gut übereinstimmende Versuchsreihe zu 25,2 ermittelt. Die obigen Bestimmungen wurden natürlich unter absolutem Luftausschluß, und zwar in einer reinen Kohlensäureatmosphäre, ausgeführt. Die stets rasch eintretende, vorzügliche Konstanz der Siedepunkte unserer Triphenylmethyllösungen läßt es uns als ausgeschlossen erscheinen, daß die von uns erhaltenen Zahlenwerte durch etwaige partielle Zersetzung der Verbindung während der Bestimmung nennenswert beeinflußt sind.

Dem obigen experimentellen Nachweis einer beträchtlichen Dissoziation des Hexaphenyläthans in wahres Triphenylmethyl unter den angegebenen Versuchsbedingungen entsprach die Tatsache, daß die siedenden benzolischen Lösungen trotz der geringen Konzentration sehr intensiv dunkelgelb gefärbt waren.

Versuche zur Darstellung von Triphenylmethyloxyd. (L. Mair.)
Über die Oxydation von Triphenylmethyl. (C. Bornhardt.)

Obwohl durch das von verschiedenen Forschern betriebene Studium des Triphenylmethyls bereits eine große Anzahl von Derivaten dieser Verbindung bekannt geworden ist, existieren über das Triphenylmethyloxyd (Ditriphenylmethyläther), $(C_6H_5)_3{\equiv}C{-}O{-}C{\equiv}(C_6H_5)_3$, bis jetzt noch keine Angaben.

Zwei Wege schienen uns zur Darstellung dieser Verbindung geeignet. Einerseits war zu erwarten, daß durch die Einwirkung einer Lösung von Triphenylchlormethan auf Triphenylcarbinol-Natrium das Triphenylmethyloxyd nach folgender einfachen Reaktion:

$$(C_6H_5)_3{=}C{-}Cl + (C_6H_5)_3C{-}ONa = (C_6H_5)_3{=}C{-}O{-}C{-}(C_6H_5)_3 + NaCl,$$

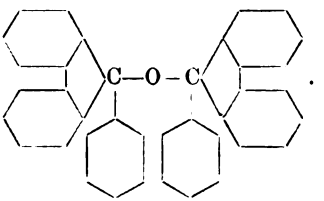
zu erhalten ist; andererseits erschien der Versuch erfolgversprechend, durch Umsetzung von Triphenylchlormethan

Digitized by Google

mit Silberoxyd oder einem anderen Metalloxyd unter Ausschluß von Feuchtigkeit zu der gesuchten Verbindung zu gelangen.

Überraschenderweise führte weder der eine noch der andere Weg zum Ziel, und unsere Beobachtungen machen es recht unwahrscheinlich, daß Triphenylmethyloxyd überhaupt existenzfähig ist. Als Reaktionsprodukte erhielten wir nämlich in beiden Fällen, auch wenn wir beim Arbeiten jede Temperaturerhöhung vermieden, der Hauptmenge nach Triphenylcarbinol, in geringerer Menge harzige, stark gelbgefärbte Produkte. Da die Ausführung aller unserer Versuche einen Zutritt von Wasser zum Reaktionsgemisch ausschloß, so ist anzunehmen, daß primär entstandenes Triphenylmethyloxyd sofort mit sich selbst oder mit dem noch nicht umgesetzten Teil von Triphenylchlormethan bzw. Triphenylcarbinol-Natrium in einer unaufgeklärten, vermutlich komplizierten Weise reagierte.

Die durch unsere Versuche erwiesene Unbeständigkeit des Triphenylmethyloxyds ist deshalb besonders merkwürdig, weil doch das Triphenylmethylperoxyd eine vergleichsweise stabile Verbindung ist, und weil ferner das dem gesuchten Oxyd wenigstens in der Formel sehr nahestehende Biphenylenphenylmethyloxyd [1]),



ein vollkommen beständiger, gut charakterisierter Körper ist, der durch einfaches Erwärmen einer mit konz. Schwefelsäure versetzten Lösung des entsprechenden Carbinols in Eisessig glatt gebildet wird. Die Unbeständigkeit des Triphenylmethyloxyds erinnert an die

[1]) Kliegl, Ber. d. d. chem. Ges. **38**, 291 (1905).

Digitized by Google

von vornherein ebenfalls nicht zu erwartende außerordentliche Unbeständigkeit des Azotriphenylmethyls.[1])

Unter diesen Umständen war auch bei der Oxydation von Triphenylmethyl mit Oxydationsmitteln, welche den Sauerstoff atomar abgeben, ein einfacher Reaktionsverlauf nicht zu erwarten. Wir brachten bei unseren diesbezüglichen Versuchen Chromsäure und Permanganat zur Anwendung. Diese Reagenzien ließen wir in ihren Lösungen in Aceton und in Eisessig zu Lösungen von Triphenylmethyl in Aceton unter Luftausschluß zutropfen. Es trat dabei eine augenblickliche prompte Oxydation des Kohlenwasserstoffs ein. Als Produkte der Reaktionen konnten wir aber nur Triphenylcarbinol neben etwas harziger, gelber Substanz isolieren. Ein Oxydationsversuch mit Bleidioxyd ließ überhaupt keine Reaktion dieser Substanz mit Triphenylmethyl (in ätherischer Lösung) erkennen.

Triphenylmethyl und Schwefel (C. Bornhardt).

Die bekannte Reaktion des Triphenylmethyls mit Luftsauerstoff veranlaßte uns zu einigen Versuchen über das Verhalten dieses ungesättigten Kohlenwasserstoffs gegenüber elementarem Schwefel. Da sich ergab, daß diese beiden Substanzen nur in sehr langsamer Reaktion aufeinander einwirken, so fügten wir zu einer Lösung von Triphenylmethyl in Schwefelkohlenstoff eine Lösung von Schwefel im gleichen Solvens (4 At. S auf 1 Mol. $(C_6H_5)_3{=}C$), schmolzen die Flüssigkeit unter Kohlendioxyd in einem entsprechenden Glasgefäße ein und bewahrten sie im Dunkeln auf. Nach 14 Tagen zeigte eine deutliche Schwächung der vom Triphenylmethyl herrührenden Gelbfärbung einen Rückgang der Konzentration desselben an. Nach 6—8 Wochen enthielt die Lösung, was spektroskopisch leicht festzustellen war, kein freies Triphenylmethyl mehr. (Bei einem Parallel-

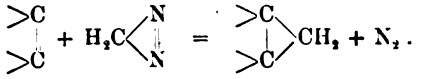
[1]) Wieland, Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 3028 (1909).

Digitized by Google

versuch, welchen wir mit einer Lösung von Triphenylmethyl in Schwefelkohlenstoff ohne Zusatz von Schwefel anstellten, blieb die Lösung unverändert.) Als Reaktionsprodukt war dann, wie unsere Untersuchung des Abdampfrückstandes ergab, ein Gemisch von verschiedenen Triphenylmethylsulfiden entstanden, deren Trennung und Reindarstellung jedoch nicht gelang. Die durch fraktionierte Krystallisation aus Amylalkohol gereinigte Substanz besaß nämlich in den verschiedenen Fraktionen einen sehr unterschiedlichen Schwefelgehalt. So ergaben unsere Analysen unter anderen folgende Prozentgehalte von Schwefel: 13,25, 18,56, 27,26 Proz.; für Triphenylmethyldisulfid, -tetrasulfid, -hexasulfid würden sich folgende Werte berechnen: 11,63, 20,84, 28,32 Proz.

Triphenylmethyl und Diazomethan (C. Bornhardt).

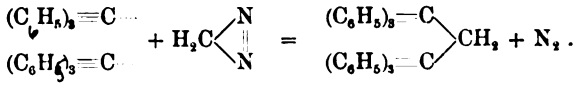
Diazomethan reagiert bekanntlich mit Äthylendoppelbindungen unter Bildung von Trimethylenderivaten nach folgendem Schema:



Vom Standpunkt der Thieleschen Theorie der Partialvalenzen ist dieser Vorgang so aufzufassen, daß die als Partialvalenzen vorhandenen Residualaffinitäten durch die Addition der Methylengruppe ihre Absättigung finden und dabei in normale Valenzen übergehen.

Nach unserem Dafürhalten entsprechen die Partialvalenzen in ihrer Größenordnung etwa dem Überschuß an Valenzkraft, welchen der dreiwertige Kohlenstoff in den Triarylmethylen besitzt. Von diesem Gesichtspunkt aus schien es uns interessant, das Verhalten von Diazomethan gegen Triphenylmethyl zu prüfen. Unsere diesbezüglichen Versuche ergaben, daß tatsächlich Diazomethan mit Triphenylmethyl in ganz entsprechender Weise, nämlich unter Bildung von Hexaphenylpropan, reagiert:

Digitized by Google



Das Hexaphenylpropan ist ein vollkommen beständiger, in kleinen, glänzenden Prismen schön krystallisierender Kohlenwasserstoff. Schmelzp. 216°. Es ist leicht löslich in Benzol, weniger in Ligroin und in Eisessig, schwer löslich in Alkohol.

Zur Darstellung des Hexaphenylpropans verfuhren wir folgendermaßen: Wir brachten unter Ausschluß von Luft eine benzolische Lösung von Triphenylmethyl, die in der bekannten Weise durch Kochen einer Lösung von Triphenylchlormethan mit Kupferbronze und Filtrieren unter Kohlendioxyd erhalten war, in einen gut verschließbaren Glaskolben mit seitlichem, nach unten gerichtetem Gasableitungsrohr, welches in Quecksilber tauchte. Zu dieser Lösung fügten wir die ätherisch-alkoholische Lösung von Diazomethan, welche wir nach der Vorschrift von Pechmann[1]) aus 5 ccm Nitrosomethylurethan erhalten hatten. Alsbald nach dem Zusammenfügen der Flüssigkeiten begann eine lebhafte Gasentwicklung, die aber nach kurzer Zeit schwächer wurde. Nach einigen Stunden erneuerten wir den Zusatz von Diazomethan mit einer zweiten ebensolchen Portion Diazomethanlösung, ließen dann über Nacht stehen und gaben am anderen Tage noch eine dritte Portion hinzu. Nach längstens 24 Stunden enthielt die Lösung kein freies Triphenylmethyl mehr, was mit Hilfe des Spektroskopes leicht festzustellen war. Dann wurde die Flüssigkeit abgedampft und der Rückstand mehrmals aus Eisessig, schließlich noch aus hochsiedendem Ligroin umkrystallisiert.

0,1264 g gaben 0,4317 CO_2 und 0,0773 H_2O.
0,6189 g „ in 16,30 Benzol 0,390° Gefrierp.-Depression.

	Ber. für $C_{39}H_{32}$	Gef.
C	93,60	93,15
H	6,40	6,84
M	500	487

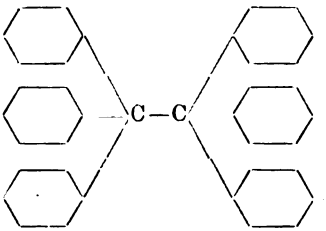
[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **28**, 855 (1895).

Digitized by Google

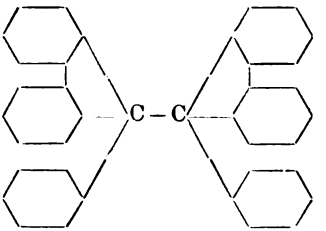
Wir beabsichtigen, den interessanten Kohlenwasserstoff einer weiteren Untersuchung zu unterziehen.

2. Über einige neu dargestellte Triarylmethyle.

Bezüglich des Einflusses, welchen die Art der mit dem Zentralkohlenstoff verbundenen aromatischen Reste auf die Natur (vor allem auf den Lösungszustand) der „Triarylmethyle" ausübt, sind bis jetzt nur spärliche Erfahrungen gesammelt worden. Die vor einigen Jahren von mir zusammen mit Hrn. T. Weickel ausgeführten Untersuchungen ergaben, daß der Ersatz der *Phenyl*reste im „Triphenylmethyl" durch *Biphenyl*reste die Dissoziationsfähigkeit dieser Verbindung ganz wesentlich steigert; bei meinen in Gemeinschaft mit Frl. A. Herzenstein ausgeführten Arbeiten dagegen zeigte sich, daß umgekehrt die Einführung je eines *Biphenylen*restes an Stelle von je zwei Phenylgruppen die Dissoziation erheblich herabdrückt. Gerade letztere Beobachtung mußte überraschen, da der konstitutionelle Unterschied zwischen dem Hexaphenyläthan und dem Dibiphenylen-diphenyläthan nur darin besteht, daß in letzterem je zwei Phenyl-



Hexaphenyläthan



Dibiphenylen-diphenyläthan

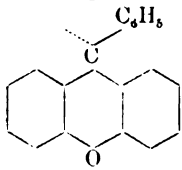
gruppen unter Ringbildung miteinander verknüpft sind.

Um festzustellen, ob diese *Ringbildung* an sich für den Grad der Dissoziationsfähigkeit das Ausschlaggebende ist, habe ich nun in Gemeinschaft mit Hrn. Julius Renning einige ähnliche Verbindungen dargestellt, in welchen Arylreste in anderer Weise ringförmig verbunden sind, nämlich das Phenylxanthyl (I), das Phenylthio-

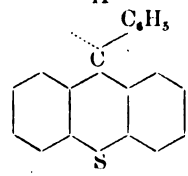
Digitized by Google

xanthyl (II) und das Phenylanthronyl (III) bzw. deren dimolekulare Assoziationsprodukte.

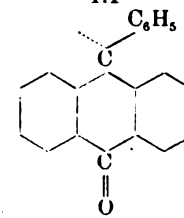
I



II



III



Es ergab sich bei dieser Untersuchung, daß der ringförmige Zusammenschluß der Phenylkerne nicht von ausschlaggebendem Einfluß auf die Dissoziationsfähigkeit der Verbindungen sein kann. Denn während das oben genannte Dibiphenylen-diphenyläthan in seinen Lösungen bei gewöhnlicher Temperatur nicht merkbar dissoziiert ist, besitzen die zuletzt aufgeführten Verbindungen, wie wir fanden, in hohem Maß die Fähigkeit, in ihren Lösungen monomolekular aufzutreten.

Die früher gemachte Beobachtung, daß die Einführung von Biphenylgruppen an Stelle von Phenylgruppen in das Triphenylmethyl dessen Dissoziationsfähigkeit stark erhöht, veranlaßte uns zu Versuchen darüber, in welcher Weise der Ersatz von Phenylgruppen durch *Naphthylgruppen* wirkt. Dabei zeigte sich, daß die Wirkung der Naphthylgruppen diejenige der Biphenylgruppe sogar noch übertrifft, indem z. B. das *Diphenyl-monobiphenylmethyl* in 2—3 prozentiger benzolischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur zu schätzungsweise 15 Gewichtsprozent, das *Diphenyl-mononaphthylmethyl* unter denselben Umständen zu rund 60 Proz. in der dissoziierten Form vorhanden ist. Das *Phenyl-dibiphenylmethyl* entspricht unter gleichen Verhältnissen einem Dissoziationsgrad von 80 Proz.; das *Phenyl-biphenylnaphthylmethyl* hingegen erwies sich in den von uns untersuchten Lösungen als vollkommen monomolekular.

Gemeinsam mit Frl. A. Herzenstein stellte ich auch Versuche an zur Darstellung von Triarylmethylen der

Digitized by Google

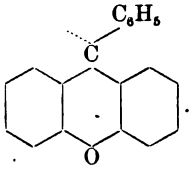
Anisylreihe. Bekanntlich hat v. Baeyer[1]) vor etwa 10 Jahren gelegentlich einer Untersuchung über die Basizität der methoxylierten Derivate des Triphenylcarbinols gefunden, daß die Einführung von Methoxylgruppen in die p-Stellung der Benzolkerne die Basizität des Triphenylcarbinols wesentlich steigert, so daß das Tri-p-anisylcarbinol sogar als ziemlich starke Base anzusprechen ist. Die Zunahme der Basizität beim schrittweisen Ersatz der Phenylgruppen durch Anisylgruppen ist dabei keine additive, sondern steigt, wie v. Baeyer fand, mit großer Annäherung entsprechend einer Potenzreihe. Es schien uns nun von großem Interesse, festzustellen, ob Beziehungen bestehen zwischen dieser Potenzreihe und dem Lösungszustand von Monoanisyldiphenylmethyl, Dianisylphenylmethyl und Trianisylmethyl. Leider waren unsere Bemühungen in dieser Richtung vergeblich, da es uns trotz vielfacher Variationen in den Versuchsbedingungen nicht gelingen wollte, die Triarylmethyle der Anisylreihe in reinem Zustand zu isolieren. Zwar entstehen bei der Einwirkung von Metallen (Kupferbronze, molekulares Silber, Zinkfeile, Magnesiumpulver) auf die entsprechenden Triarylchlormethane gelb bis orange gefärbte Lösungen der Triarylmethyle; doch enthielten diese Lösungen stets auch gefärbte, nicht luftempfindliche Nebenprodukte, welche mißlicherweise die Krystallisation und somit die Reindarstellung der gewünschten Verbindungen verhinderten. Das einzige methoxylierte Triarylmethyl, dessen Darstellung gelang, war das Biphenylen-p-anisylmethyl (bzw. Dibiphenylen-di-p-anisyläthan); theoretische Schlüsse im angedeuteten Sinn ließ die Untersuchung dieser Verbindung aber natürlich nicht zu, da ja die Dissoziationsverhältnisse bei den Verbindungen, welche an Stelle von zwei Phenylresten eine Biphenylengruppe enthalten, ganz andere sind als bei den eigentlichen Triarylmethylen.

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 3019 (1902).

Digitized by Google

Phenylxanthyl[1]) (J. Renning),

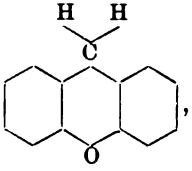


Vor mehreren Jahren hat Gomberg[2]) bereits die Beobachtung gemacht, daß bei Einwirkung von molekularem Silber unter Luftausschluß auf eine benzolische Lösung von Phenylxanthanolchlorid intensive Rotfärbung auftritt infolge der Bildung einer dem Triphenylmethyl analogen Verbindung, und daß ferner diese Verbindung an der Luft rasch übergeht in das farblose Phenylxanthylperoxyd („Phenylxanthenolperoxyd"). Die Isolierung der Verbindung hat Gomberg nicht ausgeführt.

Wir erhielten das Phenylxanthyl aus seiner benzolischen Lösung in Form bräunlicher Kryställchen, die beim Trocknen in einem langsamen Kohlensäurestrom bei 60° (bis zur Gewichtskonstanz) zu einem gelben Pulver verwitterten. Es ist in Benzol und Ligroin bei gewöhnlicher Temperatur nur wenig löslich, reichlicher in der Wärme, wobei die Lösung eine rein rote Farbe annimmt. In gefrierendem Benzol ist die Löslichkeit so gering, daß eine Molekulargewichtsbestimmung auf kryoskopischem Weg nicht möglich war. Die Bestimmung

---

[1]) Bezüglich der Nomenklatur dieser Verbindung sei bemerkt, daß die Muttersubstanz der Körper der Xanthonreihe,



durch v. Baeyer [diese Annalen **372**, 98 (1910)] den rationellen Namen „Xanthan" erhalten hat. Die Bezeichnung „Xanthyl" ist davon abgeleitet analog der Bildung des Wortes „Methyl" aus „Methan".

[2]) Diese Annalen **370**, 158 (1909).

Digitized by Google

des Molekulargewichtes wurde deshalb nach der Siedepunktsmethode in benzolischer Lösung unter CO_2 ausgeführt.

I. 0,2578 g gaben in 21,26 Benzol 0,109° Siedep.-Erhöhung.
II. 0,3688 g „ „ 20,84 „ 0,154° „ „ .

	Ber. für		Gef.	
	$C_{19}H_{18}O$	$C_{38}H_{36}O_2$	I	II
M	257	514	279	287

Aus den gefundenen Werten geht hervor, daß die Verbindung in ein- bis zweiprozentiger benzolischer Lösung bei der Siedetemperatur des Benzols zu etwa 82 Gewichtsprozent in monomolekularer und zu nur 18 Proz. in dimolekularer Form vorhanden ist.

Zur *Darstellung der Verbindung* verfuhren wir folgendermaßen: 3 g rotes (saures) Phenylxanthanolchlorid wurden nach Gombergs Methode dadurch in normales Chlorid verwandelt, daß sie in 50 ccm Benzol suspendiert und 4—5 Tage lang der Einwirkung eines durchstreichenden trocknen Luftstromes ausgesetzt wurden. Von einer geringen Menge noch nicht zersetzten und daher ungelöst gebliebenen sauren Salzes wurde abfiltriert; das erhaltene farblose Filtrat wurde direkt auf Phenylxanthyl verarbeitet.

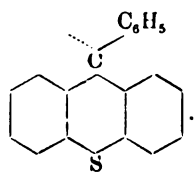
Zu diesem Zweck wurde es mit 10 g getrockneter Kupferbronze[1]) eine Stunde auf dem Wasserbade gekocht; hierauf wurde die erhaltene rote Lösung heiß vom Kupfer abfiltriert, auf $^1/_3$ ihres Volumens eingeengt und dann mit Eiswasser gekühlt. Das in reichlicher Menge in Form brauner Kryställchen abgeschiedene Phenylxanthyl wurde abfiltriert und dann bei 60° in langsamem CO_2-Strom bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Natürlich müssen diese Operationen alle unter vollkommenem Ausschluß der Luft ausgeführt werden, was durch Einhaltung der schon früher geschilderten Arbeitsweise[2]) geschah. Als eine nicht unwesentliche Verbesserung der Apparatur

[1]) Vgl. Ber. d. d. chem. Ges. **44**, 1172 (Anm.) (1911).
[2]) Diese Annalen **372**, 2 (1910).

Digitized by Google

erwies sich die Einschaltung eines Gummiballes mit zwei Rückschlagventilen in das Schlauchsystem vor dem Filter, auf welches das Triarylmethyl filtriert werden soll. Durch einen Druck auf den Gummiball öffnet sich das eine Ventil und es wird CO_2 durch den Filterapparat gepreßt, wodurch die auf demselben befindliche Substanz wie durch Absaugen auf einer Pumpe von anhaftender Mutterlauge befreit wird. Läßt man dann den Gummiball wieder aus, so schließt sich das vorher geöffnete Ventil und es füllt sich der Ball durch das an der anderen Seite des Gummiballes angebrachte Ventil wieder mit CO_2 aus der mit dem Kippschen Apparat usw. verbundenen Schlauchleitung.

Phenylthioxanthyl (J. Renning),



Auch diese Verbindung wurde in Lösung bereits von Gomberg[1]) beobachtet. Ihre Isolierung gelang uns nach verschiedenen Fehlversuchen auf folgendem Weg: Wir kochten eine benzolische Lösung von 2 g Phenylthioxanthanolchlorid in der wiederholt geschilderten Weise unter Luftausschluß mit 10 g Kupferbronze etwa eine Stunde lang. Dabei entstand eine tief braunrote, in dünner Schicht grünstichige Lösung, die unter Luftausschluß vom Kupfer abfiltriert, eingeengt und vorsichtig mit trocknem Ligroin versetzt wurde, da die benzolische Lösung auch beim Abkühlen in Eis nichts ausschied. Der Ligroinzusatz rief eine Trübung hervor, und im Verlauf mehrerer Stunden schied die durch Eiswasser gekühlte Flüssigkeit das Phenylthioxanthyl als braunrotes Krystallpulver aus. Die weitere Behandlung geschah ganz wie beim Phenylxanthyl.

[1]) Diese Annalen **376**, 204 (1910).

Digitized by Google

Das Phenylthioxanthyl unterscheidet sich vom Phenylxanthyl besonders durch seine größere Löslichkeit in Benzol. Die Farbe seiner Lösungen ist braunrot, während diejenige von Phenylxanthyl rein rot ist.

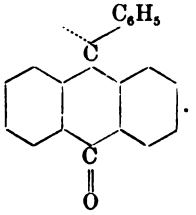
Die kryoskopische Bestimmung des Molekulargewichts ergab mit benzolischen Lösungen folgende Werte:

I. 0,1818 g gaben in 18,55 Benzol 0,072° Depression.
II. 0,1172 g „ „ 14,82 „ 0,081° „ .
III. 0,0994 g „ „ 13,73 „ 0,075° „ .

	Ber. für		Gef.		
	$C_{19}H_{13}S$	$C_{38}H_{26}S_2$	I	II	III
M	273	546	493	488	482

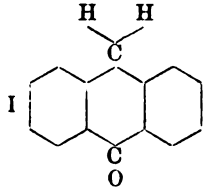
Aus diesen Resultaten geht hervor, daß die Substanz unter den obigen Konzentrationsverhältnissen und bei der Temperatur des schmelzenden Benzols zu rund 14 Gewichtsprozent in monomolekularem Zustand, zu 86 Proz. dimolekular vorhanden ist.

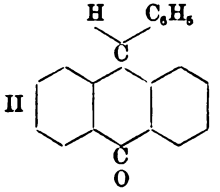
Phenylanthronyl[1]) (J. Renning),



Vor 7 Jahren hat Liebermann[2]) auf die Analogie zwischen Triphenylchlormethan und Phenyloxanthron-

[1]) Nach dem Vorschlag von K. H. Meyer [diese Annalen **379**, 37 (1910)] wird die Verbindung I als Anthron bezeichnet; dement-





sprechend ist die Verbindung II Phenylanthron, und unsere Verbindung „Phenylanthronyl" zu nennen.

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 3340 (1904).

Digitized by Google

chlorid aufmerksam gemacht. Er beobachtete, daß beim Behandeln einer benzolischen Lösung des Chlorids mit Zink eine rotgelbe bis bräunliche Lösung entsteht, die sich beim Schütteln mit Luft entfärbt, und wies mit Recht auf die Analogie der so erhaltenen Substanz mit dem Gombergschen Triphenylmethyl hin. Die Isolierung der Verbindung gelang Liebermann nicht. Sie läßt sich in folgender Weise ausführen: Man löst 3 g Phenyloxanthronchlorid in 70 ccm Ligroin (Siedep. 65—75°), setzt 15 g Kupferbronze hinzu und kocht in der bereits mehrfach erwähnten Apparatur in einer Kohlenstoffatmosphäre etwa eine Stunde lang. Nach dem Filtrieren dampft man die Flüssigkeit unter Kohlensäure bis auf ein Drittel ihres Volumens ab und kühlt mit Eiswasser. Es scheidet sich dann eine braune Krystallmasse aus, die man abfiltriert und trocknet.

In trocknem Zustande stellt die Verbindung ein gelbes Krystallpulver dar, das sich (unter Luftausschluß) in Äther, Benzol usw. mit schön roter Farbe auflöst.

Bei der Molekulargewichtsbestimmung der Verbindung in Benzol nach der Gefrierpunktsmethode wurden folgende Werte erhalten:

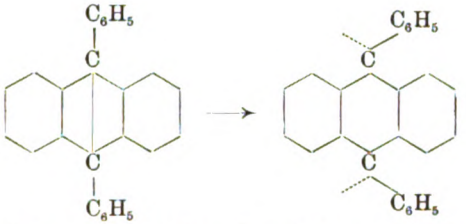
I. 0,2443 g gaben in 16,41 Benzol 0,185° Depression.
II. 0,1888 g „ „ 15,52 „ 0,152° „ .

	Ber. für		Gef.	
	$C_{20}H_{12}O$	$C_{40}H_{24}O_2$	I	II
M	269	538	403	400

Demnach ist das Phenylanthronyl in benzolischer Lösung unter obigen Versuchsbedingungen zu etwa 66,6 Gewichtsprozent in dimolekularer, zu 33,3 Proz. in monomolekularer Form vorhanden.

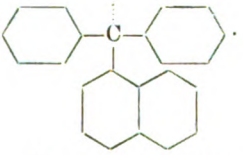
Die Bearbeitung des Phenylanthronyls legte den Gedanken nahe, zu untersuchen, ob im Diphenylanthracen die „Mesobindung“ nicht durch geeignete Behandlung gelöst werden kann, so daß eine Verbindung mit zwei dreiwertigen Kohlenstoffatomen im Molekül entstehen würde.

Digitized by Google



Es schien dazu einige Aussicht vorhanden, da ich mit A. Herzenstein[1]) habe zeigen können, daß einige Hexaaryläthane bei gewöhnlicher Temperatur in Lösung praktisch vollkommen undissoziiert sind, beim Erhitzen in hochsiedenden Solvenzien (Benzoesäureester, Anisol) aber teilweise dissoziieren. Das Diphenylanthracen erwies sich aber auch unter diesen Umständen als vollkommen stabil.

Diphenyl-α-naphthylmethyl (J. Renning),



Die Darstellung dieser Verbindung gelingt leicht bei Einhaltung folgender Versuchsbedingungen: Man kocht 3 g reines Diphenyl-α-naphthylchlormethan in Ligroin (Siedep. 60—75°) in bekannter Weise mit 10 g Kupferbronze in einer Kohlensäureatmosphäre, bis eine abgegossene und eingedampfte Probe der Flüssigkeit mit geschmolzenem Phenol nicht mehr die Farbenreaktion des Chlormethans (tief blaugrüne Färbung) gibt. Die Flüssigkeit nimmt dabei eine intensiv weinrote Färbung (mit einem Stich ins Braune) an. Dann wird vom Kupfer abfiltriert, die Lösung bis auf ein kleines Volumen eingedampft, mit etwa dem gleichen Volumen Gasolin versetzt und mit Eiswasser gekühlt. Die Flüssigkeit scheidet dann das Reaktionsprodukt in Form dunkler Krystall-

[1]) Diese Annalen **372**, 21 (1910) und Ber. d. d. chem. Ges. **43**, 1753 (1910).

Digitized by Google

krusten ab. Man zerdrückt diese vorsichtig mit dem Glasstab, filtriert das Krystallpulver ab und trocknet es im Kohlensäurestrom. Alle diese Operationen haben natürlich unter Luftausschluß zu geschehen.

In trocknem Zustande stellt die Substanz ein lockeres, grauschwarzes Pulver dar, das in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln (mit Ausnahme von Gasolin) mit intensiv weinroter Farbe leicht löslich ist.

Die Molekulargewichtsbestimmung nach der kryoskopischen Methode (Lösungsmittel Benzol) ergab:

I. 0,5028 g gaben in 17,93 Benzol 0,377° Depression.
II. 0,3872 g „ „ 16,22 „ 0,329° „ .

	Ber. für		Gef.	
	$C_{23}H_{17}$	$C_{46}H_{34}$	I	II
M	293	586	372	363

Daraus ergibt sich, daß die Substanz unter den obigen Versuchsbedingungen zu ungefähr 59 Gewichtsprozent in monomolekularer, zu 41 Proz. in dimolekularer Form gelöst ist. Dementsprechend ist beim vorsichtigen Schütteln der Lösung mit Luft nur zweimal Entfärbung und deutliches Wiederauftreten der Farbe der Lösung zu beobachten.

Diphenyl-α-naphthylchlormethan. Die Verbindung wurde wurde erhalten durch Sättigen einer ätherischen Lösung des nach Acree[1]) dargestellten Carbinols mit trocknem Chlorwasserstoff unter Eiskühlung. Die Lösung färbt sich dabei intensiv grünblau und scheidet das Chlorid in Form farbloser Krystalle aus. Durch Einengen der Mutterlauge läßt sich die Ausbeute steigern. Die Verbindung schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Ligroin bei 163°.

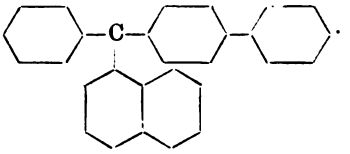
0,5467 g gaben bei der Titration 0,05804 Chlor.

	Ber. für $C_{23}H_{17}Cl$	Gef.
Cl	10,66	10,61

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 625 (1904).

Digitized by Google

Phenyl-biphenyl-α-naphthylmethyl (J. Renning),



Diese Verbindung ist in ihren Lösungen ebenso wie das Tribiphenylmethyl in praktisch vollkommen monomolekularem Zustand enthalten. Sie besitzt sehr gutes Krystallisationsvermögen und ist deshalb leicht in reinem Zustand zu isolieren.

Eine Lösung von 5 g Phenylbiphenyl-α-naphthylchlormethan in 100 ccm Ligroin (Siedep. 60—75°) wird mit 15 g Kupferbronze unter CO_2 gekocht, bis eine abgegossene und eingedampfte Probe der Flüssigkeit mit geschmolzenem Phenol nicht mehr die Farbenreaktion des Chlorids (tief violettblaue Färbung) gibt. Es entsteht so eine äußerst intensiv braunrote Lösung. Sie wird heiß vom Kupfer abfiltriert; beim Erkalten scheidet sich dann eine reichliche Menge von grünlichbraunen Krystallen ab. Nach dem Abfiltrieren und Trocknen bildet die Substanz ein olivbraunes Pulver, das von organischen Lösungsmitteln mit tief rotbrauner Farbe aufgenommen wird.

Beim Schütteln mit Luft entfärbt sich die Lösung, einem praktisch vollkommen monomolekularen Lösungszustand entsprechend, ohne daß die ursprüngliche Färbung wieder zurückkehrt.

Die Molekulargewichtsbestimmungen nach der kryoskopischen Methode mit Benzol als Lösungsmittel ergaben:

I. 0,2046 g gaben in 16,18 Benzol 0,191° Depression.
II. 0,4981 g „ „ 17.82 „ 0,386° „
III. 0,5608 g „ „ 17,71 „ 0,451° „

	Ber. für		Gef.		
	$C_{19}H_{21}$	$C_{38}H_{42}$	I	II	III
M	369	738	331	362	352

Digitized by Google

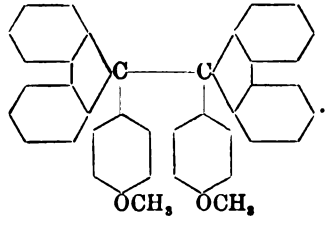
Phenyl-biphenyl-α-naphthylchlormethan. 32 g α-Bromnaphthalin werden mit 4 g Magnesiumspänen in etwa 100 ccm absolutem Äther in Reaktion gebracht. Nach zweistündigem Kochen am Rückflußkühler setzt man 200 g Äther zu und läßt eine Lösung von 25 g Phenylbiphenylketon ($C_6H_5.CO.C_6H_4.C_6H_5$) in Benzol portionsweise zufließen. Die Flüssigkeit färbt sich dabei grünlich. Man setzt das Kochen auf dem Wasserbad noch 4 Stunden fort, läßt erkalten und zersetzt mit Eiswasser und verdünnter Essigsäure. Die ätherische Schicht wird abgehoben und mit Natriumsulfat getrocknet. Man dampft dann auf ein Volumen von ungefähr 150 ccm ein und sättigt die Flüssigkeit mit trocknem Chlorwasserstoff. Es scheidet sich dabei das Chlorid in gut krystallisiertem Zustand, jedoch etwas rot gefärbt (saures Chlorid) aus der Lösung aus. Nach einigem Stehen wird abgesaugt und aus hochsiedendem Ligroin umkrystallisiert.

Man erhält so das Phenyl-biphenyl-α-naphthylchlormethan in Form vollkommen farbloser, rosettenförmig angeordneter Krystallnadeln vom Schmelzp. 194,5°. Mit konz. Schwefelsäure gibt die Verbindung eine intensiv dunkelblau-violette Färbung.

0,7604 g entsprachen bei der Titration 0,06588 Cl.

	Ber. für $C_{29}H_{21}Cl$	Gef.
Cl	8,66	8,54

Dibiphenylen-di-p-anisyläthan (Leopold Mair),



Beim Kochen von 2 g Biphenylen-p-anisylchlormethan in 40 ccm Benzol mit 8 g Kupferbronze unter Kohlensäure färbte sich die Flüssigkeit hellbraun und zeigte schwache Fluorescenz. Sie wurde nach einer

Digitized by Google

Stunde heiß filtriert und mit Eis gekühlt. Gleichzeitig mit dem Benzol krystallisierte das Reaktionsprodukt in fein krystallinischer Form aus. Da es, wenn es einmal zur Krystallisation gebracht ist, mit Benzol sehr langsam wieder in Lösung geht, konnte es nach dem Wiederauftauen des Benzols ohne große Verluste abfiltriert werden. Durch wiederholtes Ausziehen des Kupferschlammes mit siedendem Benzol unter Kohlensäure ließ sich die Ausbeute verbessern. Da das krystallisierte Produkt sich an der Luft vollkommen unveränderlich zeigte, so wurde es ohne besondere Vorsichtsmaßregeln im Vakuumexsiccator getrocknet. Die so erhaltene Substanz erwies sich ohne weitere Reinigung als reines Dibiphenylen-di-p-anisyläthan.

0,1303 g gaben 0,4214 CO_2 und 0,0701 H_2O.

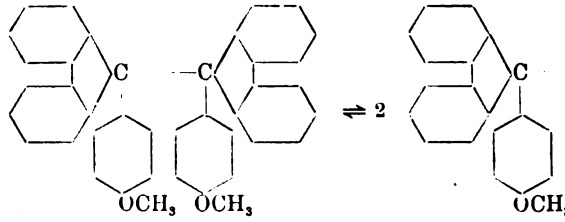
	Ber. für $C_{40}H_{30}O_2$	Gef.
C	88,52	88,20
H	5,57	6,01

Die Verbindung bildet ein weißes Krystallpulver. Sie schmilzt beim Erhitzen im offenen Röhrchen, je nach Weite des Röhrchens und Schnelligkeit des Erwärmens zwischen 170 und 190° und wird dabei durch den Luftsauerstoff zersetzt, was deutlich an dem von oben herab stattfindenden Bräunen und Schmelzen der Substanz zu erkennen ist. Im geschlossenen Röhrchen unter Kohlensäure besitzt sie den viel höheren Schmelzpunkt von 227—230°.

In den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln ist das Dibiphenylendianisyläthan nur wenig löslich. Erhitzt man es mit dem Lösungsmittel, und zwar zur Vermeidung von Oxydation unter Kohlensäure, so färben sich die entstehenden Lösungen je nach der Höhe des Siedepunkts des Solvens mehr oder weniger stark braun. Beim Erkalten geht diese Färbung nahezu vollständig wieder zurück. Besonders deutlich läßt sich das Auftreten von Farbe in der Hitze und die Wiederentfärbung beim Erkalten beobachten, wenn man Xylol oder Anisol

Digitized by Google

als Lösungsmittel anwendet. Die Verhältnisse sind hier also genau dieselben wie beim Dibiphenylendiphenyläthan [1]), und es ist das Auftreten der braunen Farbe der Lösungen in der Hitze zweifellos der Verschiebung des Gleichgewichts



nach rechts zuzuschreiben.

An der Luft hält sich die Verbindung in trocknem Zustand unverändert. Ihre Lösungen absorbieren dagegen langsam Sauerstoff unter Bildung des entsprechenden Peroxyds. Läßt man z. B. eine benzolische Lösung an der Luft verdunsten, so färbt sie sich weinrot (Nebenreaktion) und scheidet auf dem Boden des Gefäßes schöne farblose Krystalle von Biphenylenanisylmethylperoxyd aus. Schief abgeschnittene Prismen (aus Benzol), die bei 192° unter Rotfärbung schmelzen.

0,1736 g gaben 0,5286 CO_2 und 0,0834 H_2O.

	Ber. für $C_{40}H_{30}O_4$	Gef.
C	83,62	83,04
H	5,26	5,37

Biphenylen-p-anisylchlormethan. Die Darstellung dieser Verbindung geschah in Anlehnung an die Vorschrift, welche Ullmann [2]) für die Darstellung des Biphenylenphenylchlormethans gegeben hat.

4 g aktiviertes Magnesium wurden in eine Lösung von 28 g p-Jodanisol in 80 ccm absolutem Äther eingetragen und nach mehrstündigem Kochen am Rückflußkühler nach und nach mit 12 g fein gepulvertem Fluorenon versetzt. Dabei nahm die Flüssigkeit eine

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **43**, 1753 (1910).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 73 (1904).

Digitized by Google

grünliche Farbe an. Beim weiteren Erhitzen schied sich allmählich eine graugrüne Organomagnesiumverbindung aus. Sie wurde auf Koliertuch abgesaugt und mit verdünnter warmer Schwefelsäure zerlegt. Dann wurde mit Äther aufgenommen und mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Da das in der Lösung befindliche Carbinol wenig Krystallisationsfähigkeit zeigte, wurde die ätherische Flüssigkeit gleich auf das Chlormethan verarbeitet. Das geschah in der Weise, daß die ätherische Lösung mit Eiswasser gekühlt und mit trocknem Chlorwasserstoff gesättigt wurde. Sie färbte sich dabei tief dunkelbraun und schied das Chlormethan in Form glänzender farbloser Nadeln ab. Dieselben wurden aus Ligroin umkrystallisiert. Zu Bündeln vereinigte Prismen vom Schmelzp. 149—151°.

0,2598 g gaben 0,7445 CO_2 und 0,1136 H_2O.
0,2742 g verbrauchten 8,9 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$-Lösung.

	Ber. für $C_{20}H_{15}OCl$	Gef.
C	78,29	78,15
H	4,93	4,89
Cl	11,56	11,50

Mit konz. Schwefelsäure gibt das Biphenylen-p-anisylchlormethan (ebenso das Carbinol) eine prächtige intensive fuchsinrote Färbung.

3. Gegenseitige Verdrängung der Triarylmethyle aus den Triarylchlormethanen. (Anna Herzenstein.)

Die Darstellung der Triarylmethyle durch Einwirkung von Metallen auf die Lösungen der Triarylchlormethane erinnert an die Verdrängbarkeit eines Metalls aus seinen Salzlösungen durch ein anderes Metall, z. B. an die Fällung des Kupfers aus Kupfersalzlösungen mittelst Zink. Wir stellten deshalb Versuche darüber an, ob sich nicht auch die Triarylmethyle gegenseitig aus ihren Salzlösungen verdrängen können. Da es sich in diesem Fall um eine Reaktion im homogenen System handelt, so kann natürlich nicht, wie z. B. bei der Bildung von Triphenylmethyl aus Triphenylchlor-

Digitized by Google

methan durch Metall, ein bis zum Ende verlaufender Prozeß erwartet werden, sondern nur die Erreichung eines Gleichgewichtszustandes.

Ein solcher Gleichgewichtszustand tritt, wie sich ergab, tatsächlich ein. Denn als wir molekulare Mengen Triphenylmethyl und Phenyl-dibiphenylchlormethan in benzolischer Lösung (unter Luftausschluß) zusammen brachten, trat sehr bald eine starke Farbvertiefung ein, indem eine Mischfarbe zwischen dem Rot der Lösungen von Phenyl-dibiphenylmethyl und dem Gelb der Triphenylmethyllösungen entstand. Noch augenfälliger wird der Eintritt der Reaktion, wenn man zu einer Lösung von Triphenylmethyl eine benzolische Lösung von Phenylbiphenylnaphthylchlormethan zutropfen läßt. Jeder einfallende Tropfen erzeugt dann mit der Geschwindigkeit einer Ionenreaktion die tief rotbraune Färbung des Phenyl-biphenylnaphthylmethyls.

4. Über Versuche zur Darstellung von neuartigen Verbindungen, welche dreiwertigen Kohlenstoff enthalten.

(G. Racky und C. Bornhardt.)

Da wohl anzunehmen ist, daß die Eigenschaften des so sehr reaktionsfähigen dreiwertigen Kohlenstoffs in den Triarylmethylen nicht ausschließlich durch den ungesättigten Zustand, in welchem sich der Kohlenstoff in diesen Fällen befindet, bestimmt werden, sondern in gewissem Grade auch durch die „aromatische" Natur der drei Arylgruppen, schien es von großer Wichtigkeit, andersartige Verbindungen mit dreiwertigem Kohlenstoff aufzufinden. Es lag dabei natürlich am nächsten, zuerst *eine* der drei Arylgruppen in den Triarylmethylen durch andere Reste zu ersetzen, und ich teile im folgenden die Resultate mit, welche ich mit meinen Mitarbeitern in dieser Richtung bis jetzt erhalten habe.

Als Ersatz für eine Arylgruppe in den Triarylmethylen sind wohl vor allem die folgenden Gruppen ins Auge zu fassen:

Digitized by Google

die Gruppen —ONa und —OR (R = Alkyl- oder Arylgruppe),
die Alkylgruppe,
die Carboxylgruppe, bzw. deren Ester,
die Nitrogruppe,
Halogen.

Über die Verbindungen vom Typus $(Aryl)_2=C—ONa$ habe ich mit T. Weickel bereits im vorigen Jahr eine vorläufige Mitteilung[1]) veröffentlicht. Die diesbezügliche Arbeit, bei welcher wir ungewöhnlichen experimentellen Schwierigkeiten begegneten, ist noch nicht soweit gediehen, daß darüber schon eingehend berichtet werden kann. Eine Verbindung vom Typus $(Aryl)_2=C—OR$ hat vor kurzem Wieland[2]) beschrieben, nämlich das Diphenylphenoxymethyl. Der Körper ist, wie Wieland fand, bei gewöhnlicher Temperatur dimolekular

$$\left(\begin{matrix}(C_6H_5)_2 \\ C_6H_5O\end{matrix}\!\!>\!C—C\!<\!\!\begin{matrix}(C_6H_5)_2 \\ OC_6H_5\end{matrix}\right),$$

spaltet sich aber beim Erhitzen in hochsiedenden Solvenzien zum Teil unter Bildung der monomolekularen Verbindung $((C_6H_5)_2=C—OC_6H_5)$ mit dreiwertigem Kohlenstoff.

Bei der Darstellung von Verbindungen vom Typus $(Aryl)_2=C—(Alkyl)$ bzw. deren dimolekularen Assoziationsprodukten begegnet man einer gewissen Schwierigkeit. Der gegebene Weg wäre natürlich der, daß man, wie bei den Triarylmethylen, von den entsprechenden Chlormethanen, z. B. Diphenylmethylchlormethan, ausgeht und das Halogen in der bekannten Weise durch Einwirkung von Metall entfernt. Nun sind aber derartige Chlormethane, wie wir fanden, im allgemeinen nicht existenzfähig, sondern spalten spontan Chlorwasserstoff ab unter Bildung von asymm. Diaryläthylenen, z. B.

$$(C_6H_5)_2=C\!<\!\!\begin{matrix}CH_3 \\ Cl\end{matrix} \longrightarrow (C_6H_5)_2=C=CH_2 + HCl.$$

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **44**, 1182 (1911).
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **44**, 2550 (1911).

Digitized by Google

Die Alkylgruppe mußte deshalb so gewählt werden, daß diese Halogenwasserstoffabspaltung nicht eintreten konnte. Dieser Bedingung entsprachen zwei Verbindungen, welche wir für unseren Zweck dargestellt und untersucht haben, nämlich das Diphenyltertiärbutylchlormethan und das Diphenylmonobromtrichloräthan,

$$(C_6H_5)_2{=}C{<}\begin{matrix}Cl\\ C(CH_3)_3\end{matrix} \quad \text{und} \quad (C_6H_5)_2{=}C{<}\begin{matrix}Br\\ CCl_3\end{matrix}.$$

Was letztere Verbindung anlangt, so hatten wir gehofft, daß die im Vergleich mit dem Chlor im allgemeinen viel größere Beweglichkeit des Broms in den organischen Verbindungen es erlauben würde, das Brom zu entfernen, ohne daß gleichzeitig Chlor mit austritt. Es hätte dann die Verbindung $(C_6H_5)_2{=}C{-}CCl_3$ oder das dimolekulare

$$\begin{matrix}(C_6H_5)_2{=}C{-}CCl_3\\ |\\ (C_6H_5)_2{=}C{-}CCl_3\end{matrix}$$

entstehen müssen. Leider zeigte sich, daß durch Eingriffe, welche das Bromatom aus der oben aufgeführten Verbindung entfernen, auch gleichzeitig Chlor herausgenommen wird.

Auch die Entziehung des Chlors aus dem Diphenyltertiärbutylchlormethan führte nicht zu einer Verbindung mit dreiwertigem Kohlenstoff, sondern zum Tetraphenylditertiärbutyläthan,

$$\begin{matrix}(C_6H_5)_2{=}C{-}C(CH_3)_3\\ |\\ (C_6H_5)_2{=}C{-}C(CH_3)_3\end{matrix},$$

einer Verbindung, welche die Dissoziationsfähigkeit der Hexaaryläthane nicht besitzt. Damit ist gezeigt, daß der Ersatz einer Arylgruppe in den Triarylmethylen durch eine *Alkylgruppe* dem Radikal die Fähigkeit nimmt, in freiem Zustand zu existieren. Die Alkylgruppe beansprucht demnach viel weniger Affinitätsmenge vom Zentralkohlenstoffatom des Methyls, so daß dessen vierte Valenz sich noch ganz normal betätigen kann.

Über den *Ersatz einer Arylgruppe in den Triarylmethylen durch* die *Carboxylgruppe* bzw. *deren Ester* liegt aus früherer

Digitized by Google

Zeit schon Material zur Diskussion vor. Bickel[1]) hat nämlich gefunden, daß beim Erhitzen von Diphenylchloressigsäureäthylester mit Silberpulver Tetraphenylbernsteinsäureester

$$(C_6H_5)_2{=}C{-}COOC_2H_5$$
$$(C_6H_5)_2{=}C{-}COOC_2H_5$$

entsteht. Bickel hat diese Verbindung zwar seinerzeit natürlich nicht auf etwaige Dissoziationsfähigkeit im Sinne der Dissoziation der Hexaaryläthane untersucht. Allein die von ihm angegebenen Eigenschaften der Substanz lassen keinen Zweifel darüber, daß die Verbindung vollkommen stabil ist. Es verlieren somit die Triarylmethyle auch durch Substitution einer Arylgruppe durch die Carboxylgruppe bzw. deren Ester ihre freie Existenzfähigkeit.

Recht interessante Resultate ergab die Untersuchung über die *Existenzfähigkeit der Diarylmononitromethyle* vom Typus $(Aryl)_2{=}C{-}NO_2$ bzw. deren Assoziationsprodukte.

Da in dem von Konowalow[2]) dargestellten Diphenylbromnitromethan,

$$(C_6H_5)_2{=}C\begin{matrix}Br\\NO_2\end{matrix},$$

eine den Triarylcarbinolhalogeniden entsprechende Verbindung bereits vorlag, so war es das Nächstliegende, die Einwirkung von Metallen auf diese Verbindung zu studieren. Diese Versuche, welche ich, ebenso wie die im folgenden beschriebenen in Gemeinschaft mit Herrn G. Racky ausführte, hatten aber nicht den erhofften Erfolg, da sich herausstellte, daß das Metall (z. B. Kupferbronze) nicht nur das Brom aus der Verbindung herausnimmt, sondern gleichzeitig unter Salzbildung an dessen Stelle tritt und Verbindungen vom Typus $(C_6H_5)_2{=}C{=}NO_2Me$ liefert.

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **22**, 1538 (1889).

[2]) Journ. russ. phys. Ges. **26**, 83 (1894).

Digitized by Google

Wir versuchten nun vom Kaliumsalz des Diphenylnitromethans[1]), $(C_6H_5)_2=C=NO_2K$, ausgehend das Diphenylnitromethyl zu erhalten. Die Verwendung von Halogen zum Herausnehmen des Kaliums war dabei deshalb ausgeschlossen, weil das Halogen nicht nur der Verbindung das Metall entzieht, sondern gleichzeitig selbst unter Bildung des entsprechenden Substitutionsproduktes ins Molekül eintritt, z. B.

$$(C_6H_5)_2=C=NO_2K + Br_2 = (C_6H_5)_2=C\begin{matrix}Br\\NO_2\end{matrix} + KBr.$$

Bessere Aussicht bot der Versuch, mit Hilfe von Triphenylchlormethan die Herausnahme des Kaliums zu bewerkstelligen. Es war zu hoffen, daß die beiden Verbindungen folgendermaßen aufeinander einwirken würden:

$$(C_6H_5)_2=C=NO_2K + Cl-C=(C_6H_5)_3 = KCl + (C_6H_5)_2=C-NO_2 + (C_6H_5)_3=C.$$

In der ersten Phase scheint die Reaktion auch wirklich in diesem Sinne zu verlaufen. Läßt man nämlich in einer luftfreien Stickstoffatmosphäre Triphenylchlormethan in benzolischer Lösung auf eine Suspension des Kaliumsalzes in Benzol einwirken, so entsteht als in Benzol unlösliches Reaktionsprodukt Kaliumchlorid. Die Reaktion bleibt aber bei der oben formulierten Stufe nicht stehen; denn aus der stets unter Luftausschluß gehaltenen Lösung waren nur Triphenylcarbinol und Benzophenon zu isolieren.

Wir suchten nun unser Ziel zu erreichen durch einfache

Addition von Stickstoffdioxyd an Tetraarylāthylene.

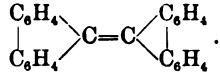
Nachdem wir uns durch einen Vorversuch überzeugt hatten, daß diese Äthylene mit Stickstoffdioxyd reagieren, wählten wir als typische Untersuchungsobjekte die drei folgenden aus:

---

[1]) Konowalow, Journ. russ. phys. Ges. **26**, 65 (1894).

Digitized by Google

Tetrabiphenyläthylen, $(C_6H_5.C_6H_4)_2{=}C{=}C{=}(C_6H_4.C_6H_5)_2$;
Tetraphenyläthylen, $(C_6H_5)_2{=}C{=}C{=}(C_6H_5)_2$;
Dibiphenylenäthylen,



.

Unsere Versuche ergaben, daß jede dieser drei Verbindungen in einer ganz speziellen, charakteristischen Weise reagiert.

Tetrabiphenyläthylen und Stickstoffdioxyd. Wenn gasförmiges Stickstoffdioxyd (Gemenge von NO_2 und N_2O_4) unter Luftausschluß in eine Lösung von Tetrabiphenyläthylen in Chloroform eingeleitet wird, so färbt sich die Flüssigkeit sogleich tiefblau. Nach kurzer Zeit verschwindet aber diese Färbung vollständig (auch wenn die Reaktion unter Kühlung mit Kältemischung ausgeführt wird), und die Lösung nimmt eine leuchtend weinrote Farbe an.

Setzt man flüssiges Stickstoffdioxyd zur Lösung von Tetrabiphenyläthylen in Chloroform, so ist der Verlauf ganz derselbe; doch verschwindet dann die Blaufärbung sogar schon in wenigen Sekunden.

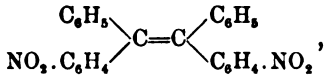
Als einziges Reaktionsprodukt isolierten wir, und zwar in nahezu quantitativer Menge, aus der Chloroformlösung Diphenylbenzophenon, $C_6H_5.C_6H_4.CO.C_6H_4.C_6H_5$. Die beobachtete, oben erwähnte Rotfärbung rührt von der Bildung eines labilen Additionsproduktes von Stickstoffdioxyd an dieses Keton her, das auch entsteht, wenn man in eine Lösung des Ketons in Chloroform viel NO_2 einleitet.

Der Reaktionsverlauf ist wohl folgendermaßen zu erklären: Die zuerst auftretende Blaufärbung ist offenbar zurückzuführen auf Bildung von Tetrabiphenyldinitroäthan, das gleich den Hexaaryläthanen in die freien Radikale dissoziiert. Das so gebildete Diphenylnitromethyl ist aber unbeständig und zersetzt sich (entweder in monomolekularer Reaktion oder durch gegenseitige Wechselwirkung je zweier Moleküle) unter Bildung des valenzchemisch gesättigten Diphenylbenzophenons.

Tetraphenyläthylen und Stickstoffdioxyd. Die Lösung

Digitized by Google

von Tetraphenyläthylen in Chloroform wurde beim Zufügen von flüssigem, salpetersäurefreiem Stickstoffdioxyd augenblicklich tiefgrün; diese Färbung verschwand aber fast momentan wieder, und an ihre Stelle trat eine braungelbe. Als Reaktionsprodukt konnten wir aus der Flüssigkeit, auch wenn ein großer Überschuß von flüssigem Stickstoffdioxyd angewendet war, p-Dinitrotetraphenyläthylen,



isolieren.

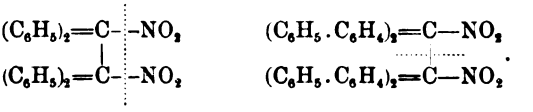
Es tritt also in diesem Falle eine Nitrierung in den Benzolkernen unter Erhaltung der Äthylendoppelbindung ein. Gleichwohl scheint uns der Reaktionsverlauf in der ersten Phase derselbe zu sein wie beim Tetrabiphenyläthylen, d. h. wir halten es für äußerst wahrscheinlich, daß das Stickstoffdioxyd unter Bildung eines Dinitroäthans zunächst an die Doppelbindung tritt und erst dann in sekundärer Reaktion in die Phenylkerne wandert. Gegen die Annahme, daß es sich hier um eine einfache Nitrierung handelt, haben wir nämlich die folgenden triftigen Gründe:

Wir stellten einen Versuch an über die Einwirkung von Stickstoffdioxyd auf Tetraphenyläthylen *in der Hitze* indem wir durch eine siedende Lösung des Kohlenwasserstoffs in Nitrobenzol einige Zeit Stickstoffdioxyd hindurchleiteten. Das Resultat war, daß das Tetraphenyläthylen vollkommen unangegriffen blieb. Würde es sich bei der oben genannten Bildung von Dinitrotetraphenyläthylen um eine einfache direkte Nitrierung handeln, so hätte die Reaktion unter diesen Versuchsbedingungen zweifellos noch leichter eintreten müssen als in der Kälte. Hingegen scheint es uns sehr plausibel, das Ausbleiben der Reaktion in diesem Falle so zu erklären, daß der für die NO_2-Addition verfügbare Affinitätsbetrag der Äthylendoppelbindung eben zu gering ist, um bei erhöhter Temperatur auch nur zu einer vorübergehenden Bindung auszureichen.

Digitized by Google

Wir haben ferner *Diphenyldichloräthylen*, $(C_6H_5)_2=C=C=Cl_2$ (in Chloroformlösung) einer intensiven Behandlung *mit flüssigem Stickstoffdioxyd* unterworfen und dabei das Ausgangsmaterial ebenfalls vollkommen unverändert zurück erhalten. Es wäre wohl auch in diesem Falle kein Hinderungsgrund für eine direkte Kernnitrierung vorhanden. Eine solche Nitrierung erfolgte eben auch hier nicht, weil die vorhandene Äthylendoppelbindung für Stickstoffdioxyd nicht additionsfähig war.

Unsere Ansicht über den *Verlauf der Reaktion* von Tetrabiphenyl- und Tetraphenyläthylen mit Stickstoffdioxyd läßt sich folgendermaßen präzisieren: Es bilden sich in beiden Fällen zuerst substituierte Äthane



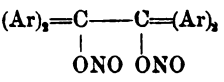
In diesen Verbindungen ist der Affinitätsgehalt der Äthankohlenstoffatome nicht ausreichend, um die Systeme in obiger Anordnung zu erhalten. Der Übergang in stabile Systeme erfolgt jedoch bei beiden Verbindungen verschieden, indem im einen Fall die Bindung der Nitrogruppen, im anderen Fall die der Äthankohlenstoffatome gelöst wird, wie das in den Strukturformeln durch punktierte Striche angedeutet ist.

Einer Erörterung bedarf hier noch die Frage, ob es berechtigt ist, anzunehmen (wie bisher stillschweigend geschehen), daß die Addition in den besprochenen Fällen praktisch vollkommen unter Bildung von *Nitro*verbindungen vor sich geht, da doch auch die Möglichkeit der Bildung von Salpetrigsäureestern (Nitriten) besteht. Zwei Gründe haben uns zu der oben vertretenen Annahme veranlaßt.

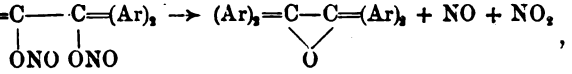
Zunächst spricht für unsere Auffassung die Tatsache, daß das Dibiphenylenäthylen (s. unten) bei der Anlagerung von Stickstoffdioxyd uns ausschließlich die entsprechende Dinitroverbindung lieferte. Ferner müßte

Digitized by Google

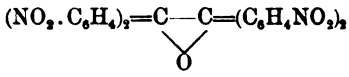
nach unserem Dafürhalten der Zerfall bei Nitriten anders verlaufen, als er tatsächlich vor sich geht. Denn ein labiles System



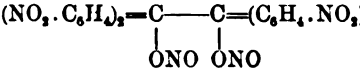
würde jedenfalls in folgendem Sinne reagieren:



d. h. es müßten sich Pinakoline bilden. Einen solchen Reaktionsverlauf haben wir auch tatsächlich in einem bisher noch nicht besprochenen Fall beobachtet. Als wir nämlich das oben genannte Dinitrotetraphenyläthylen mit flüssigem Stickstoffdioxyd übergossen und die Lösung im Exsiccator über Natronkalk verdunsten ließen, hinterblieb eine tiefbraune krystallinische Masse, die sich in siedendem Eisessig unter reichlicher Entwicklung nitroser Gase löste und beim Erkalten der Lösung Tetranitro-*α*-benzpinakolin,



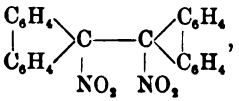
ausschied. Offenbar war in diesem Fall (wenigstens teilweise) Tetranitro-tetraphenyläthylendinitrit,



entstanden, das im angegebenen Sinn reagierte.

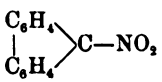
Dibiphenylenäthylen und Stickstoffdioxyd. Leitet man in die tiefrote Lösung von Dibiphenylenäthylen in Chloroform Stickstoffdioxyd ein, so erfolgt eine sehr prompte Reaktion, und es tritt in dem Augenblick, wo genügend NO_2 eingeleitet ist, vollkommene Entfärbung der Flüssigkeit ein. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels im Vakuumexsiccator hinterbleibt ein rein weißer krystallinischer Körper, der nach einmaligem Umkrystallisieren aus siedendem Eisessig reines Dibiphenylendinitroäthan,

Digitized by Google



darstellt.

Bei gewöhnlicher Temperatur ist diese Verbindung vollkommen beständig. Beim Schmelzen (178°) dagegen färbt sie sich tief rot und entwickelt stürmisch Stickoxyde unter gleichzeitigem Übergang in gelbes Fluorenon. Die Spaltung, welche beim Tetrabiphenyldinitroäthan auch bei tiefer Temperatur fast augenblicklich eintritt, erfolgt hier also erst in der Hitze, nimmt dann aber ganz denselben Verlauf. Die vor der Zersetzung eintretende Rotfärbung deutet auf eine Spaltung der Äthanmoleküle in die freien Radikale



hin, welch letztere ebensowenig beständig sind als die Radikale $(C_6H_5.C_6H_4)_2{=}C{-}NO_2$ und sich in demselben Sinn zersetzen wie diese.

Der Zerfall des Dibiphenylendinitroäthans kann übrigens auch anders geleitet werden. Wenn man nämlich die Verbindung mit Phenol erhitzt, so entzieht letzteres auf Grund seiner großen Affinität zur Nitrogruppe der Substanz einfach die Nitrogruppen unter Bildung von Nitrophenol und Regenerierung des roten Dibiphenylenäthylens. Die letztere Umwandlung entspricht der von uns angenommenen Spaltung des Tetraphenyldinitroäthans, die oben besprochen wurde, allerdings mit dem Unterschied, daß beim Tetraphenyldinitroäthan die Nitrogruppen in die Benzolkerne des eigenen Moleküls, beim Dibiphenylendinitroäthan dagegen in fremde Moleküle wandern.

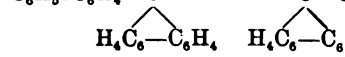
Der Unterschied in der Beständigkeit zwischen dem labilen Tetrabiphenyldinitroäthan und dem Dibiphenylendinitroäthan steht in vollkommener Übereinstimmung mit dem Unterschied zwischen den beiden analogen substi-

Digitized by Google

tuierten Äthanen, welche an Stelle der Nitrogruppen Biphenylreste enthalten, nämlich dem Hexabiphenyläthan,

$$(C_6H_5.C_6H_4)_3=C-C=(C_6H_4.C_6H_5)_2$$

und dem Dibiphenyldibiphenylenäthan,



Während ersteres in Lösung vollkommen in die freien substituierten Methyle dissoziiert ist, wird die Dissoziation des letzteren erst beim Erhitzen seiner Lösungen in hochsiedenden Solvenzien bemerkbar.

Die Ursache dieses verschiedenen Verhaltens von Biphenyl- und Biphenylenderivaten ist bei den besprochenen Nitroverbindungen wie auch hier in den merkwürdigen Valenzverhältnissen zu suchen. Beim Hexabiphenyläthan und Tetrabiphenyldinitroäthan wird offenbar der Affinitätsgehalt der Äthankohlenstoffatome durch die Bindung von mehreren *Biphenyl*resten so außerordentlich stark in Anspruch genommen, daß die Valenzkraft zur gegenseitigen Bindung dieser Kohlenstoffatome selbst nicht mehr ausreicht und deshalb die Moleküle in die ungesättigten Radikale dissoziieren. Bei den entsprechenden Biphenylenderivaten dagegen wird durch die Bindung der *Biphenylen*gruppen der Valenzgehalt der Zentralkohlenstoffatome weniger stark erschöpft, so daß die Äthane noch relativ beständig sind.

Was den *Ersatz von Arylgruppen in den Triarylmethylen* (Hexaaryläthanen) *durch Halogen* anlangt, so geht aus Untersuchungen von Schmidlin[1]) und von Norris[2]) bereits hervor, daß das Tetraphenyldichloräthan,

$$(C_6H_5)_2=\overset{Cl}{\underset{|}{C}}-\overset{Cl}{\underset{|}{C}}=(C_6H_5)_2,$$

nicht die Fähigkeit zur Dissoziation in die freien Radikale $(C_6H_5)_2=C-Cl$ besitzt, daß es dagegen das Chlor

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **43**, 1153 (1910).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **43**, 2950 (1910).

Digitized by Google

recht locker gebunden enthält. Da aber die mit Biphenylgruppen substituierten Äthane, wie besonders aus dem vorausgehenden Abschnitt hervorgeht, sich anders verhalten können als die phenylierten Äthane, so stellten wir das Tetrabiphenyldichloräthan,

$$(C_6H_5.C_6H_4)_2{=}\overset{Cl}{\overset{|}{C}}{-}\overset{Cl}{\overset{|}{C}}{=}(C_6H_4.C_6H_5)_2\,,$$

dar und prüften es auf seine Dissoziationsfähigkeit. Es ergab sich dabei, daß prinzipielle Unterschiede zwischen Tetraphenyldichloräthan und Tetrabiphenyldichloräthan nicht bestehen, d. h. daß auch im Verhalten des letzteren keine Andeutungen einer Spaltbarkeit des Moleküls in die freien substituierten Methyle zu finden sind. Die Bindung der Chloratome dagegen ist hier eine noch labilere als beim Tetraphenyldichloräthan. So gibt die Verbindung in benzolischer Lösung auf Zusatz von Phenol schon bei gewöhnlicher Temperatur das Chlor glatt ab unter Bildung von Tetrabiphenyläthylen und Chlorphenol: ebenso wirken Phenylhydrazin und Natriumphenolat einfach chlorentziehend.

Man kann nach diesem Befund wohl allgemein sagen, daß die Tetraaryldihalogenäthane eine Dissoziationsfähigkeit im Sinne der Spaltbarkeit der Hexaaryläthane nicht besitzen. Die große Inanspruchnahme des Affinitätsgehalts der Zentralkohlenstoffatome kommt jedoch auch hier deutlich zum Ausdruck, nämlich in dem lockeren Bindungszustand, in welchem sich die Halogenatome in den Tetraaryldihalogenäthanen befinden.

Experimentelles und Präparatives.

Diphenyltertiärbutylchlormethan (G. Racky),

$$(C_6H_5)_2{=}C(Cl){-}C(CH_3)_3\,.$$

Die Darstellung dieser Verbindung geschah in der Weise, daß wir Trimethylessigsäureester mit Phenylmagnesiumbromid in Reaktion brachten und das entstandene Diphenylbutylcarbinol mit Chlorwasserstoff und Acetylchlorid in das Chlormethan überführten.

Digitized by Google

25 g Brombenzol in 50 ccm trocknem Äther wurden mit 4 g Magnesiumfeilspänen versetzt. Nachdem die eingetretene Reaktion beendet war, gossen wir vom Ungelösten ab, ließen eine Lösung von 9 g Trimethylessigsäureäthylester in 20 ccm absolutem Äther zur Flüssigkeit zutropfen und kochten darauf 2 Stunden am Rückflußkühler. Darauf wurde mit Wasser und verdünnter Essigsäure die entstandene Grignardsche Verbindung zersetzt, die ätherische Schicht abgehoben, eingedampft und einer kurzen Wasserdampfdestillation unterworfen. Das hinterbleibende Öl nahmen wir mit Äther auf und verarbeiteten es nach dem Trocknen mit Na_2SO_4 unter Verzicht auf die Isolierung des Carbinols direkt auf Diphenylbutylchlormethan. Wir sättigten den Äther mit trocknem Chlorwasserstoff, ließen über Nacht stehen, dampften dann den Äther ab und kochten den Rückstand noch eine Stunde lang mit Acetylchlorid. Schließlich verdampften wir das Acetylchlorid und ließen das zurückbleibende Öl im Vakuumexsiccator stehen. Nach Verlauf einiger Wochen bildeten sich große farblose Krystalle des gesuchten Chlormethans, die durch Umkrystallisieren aus wenig Ligroin (Siedepunkt 65—75°) die reine Substanz lieferten. Schmelzpunkt 103—106°. Der Körper gibt, in wenig Eisessig gelöst, mit konz. H_2SO_4 eine Gelbfärbung, ähnlich derjenigen von Triphenylchlormethan mit konz. H_2SO_4.

0,1603 g gaben 0,0868 AgCl.

	Ber. für $C_{17}H_{19}Cl$	Gef.
Cl	13,73	13,39

Die Überführung dieses Chlormethans in das Tetraphenylditertiärbutyläthan geschah durch Kochen der Lösung des Chlorids in Xylol mit Natrium. Durch ein Mißgeschick sind wir heute noch nicht in der Lage, eine genauere Beschreibung dieses Äthans zu bringen. Wir werden das bei der nächsten Gelegenheit nachholen.

Digitized by Google

Diphenylmonobromtrichloräthan (C. Bornhardt),

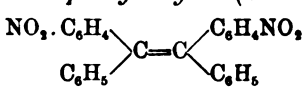
$$(C_6H_5)_2{=}C(Br){-}CCl_3.$$

Diese Verbindung erhielten wir durch Bromieren des nach der Vorschrift v. Baeyers dargestellten Diphenyltrichloräthans, $(C_6H_5)_2{=}CH{-}CCl_3$.

Diphenyltrichloräthan wurde mit dem 15 fachen Gewicht flüssigen Broms übergossen und, nachdem es sich darin gelöst, in einem Exsiccator über Natronkalk und Ätzkali gestellt. Nach dem Verdunsten des Broms hinterblieb eine weiße, schmierige Masse, die nur wenig Krystallisationsfähigkeit zeigte. Wir lösten sie in absolutem Alkohol und stellten die Lösung einige Tage in den Eisschrank. Die Verbindung schied sich dann in Form einer weißen Kruste von Krystallen aus, die bei 87,5° schmolzen.

0,2829 g gaben 0,4780 Halogensilber, statt berechnet 0,4800.

Dinitrotetraphenyläthylen (G. Racky),



2 g Tetraphenyläthylen wurden in 30 ccm Chloroform gelöst und mit 3 ccm flüssigem Stickstoffdioxyd versetzt. Es trat dabei eine tiefe Grünfärbung auf, die aber schon nach einigen Sekunden wieder verschwand. Nachdem die Flüssigkeit in eine Glasröhre eingeschmolzen 24 Stunden gestanden, wurde sie im Vakuumexsiccator verdampft. Es hinterblieb eine gelbe schmierige Substanz, die beim Verreiben mit Gasolin erstarrte. Sie wurde dann aus kochendem Alkohol umkrystallisiert, aus dem sie in lanzettförmigen, citronengelben Krystallen auskrystallisierte. Schmelzp. 180—190° (unscharf).

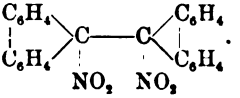
0,2657 g gaben 15,8 ccm Stickgas bei 20,5° u. 721 mm Druck.

	Ber. für $C_{26}H_{18}N_2O_4$	Gef.
N	6,60	6,56

Als kernsubstituierte Nitroverbindung erwies sich die Substanz dadurch, daß sie beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge unverändert blieb.

Digitized by Google

Dibiphenylendinitroäthan (G. Racky),

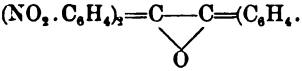


Über Darstellung und Eigenschaften siehe oben im Text (S. 208).

I. 0,267 g gaben 16,2 ccm Stickgas bei 23° u. 721,5 mm Druck.
II. 0,2461 g „ 15,3 ccm „ „ 23° „ 721,5 mm „

	Ber. für $C_{26}H_{16}N_2O_4$	Gef. I	Gef. II
N	6,66	6,64	6,80

Tetranitro-α-benzpinakolin (G. Racky),



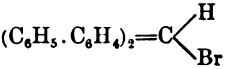
Diese Verbindung ist bereits auf anderem Wege von Biltz[1]) dargestellt worden. Wir erhielten die Substanz, als wir Dinitrotetraphenyl-äthylen mit flüssigem Stickstoffdioxyd übergossen und die Lösung im Exsiccator verdampfen ließen. Es hinterblieb eine tiefbraune krystallinische Masse. Sie wurde auf einem Tonteller verrieben und aus siedendem Eisessig umkrystallisiert. Lange, schwach gelbe Nadeln vom Schmelzp. 292° (nach Biltz 294°).

0,2341 g gaben 0,5072 CO_2 und 0,0762 g H_2O.
0,1842 g „ 18,4 ccm Stickstoff bei 24° und 714 mm Druck.

	Ber. für $C_{26}H_{16}N_4O_9$	Gef.
C	59,01	59,09
H	3,03	3,61
N	10,66	10,77

Tetrabiphenyläthylen (G. Racky).

Nach einer früher von uns[2]) angegebenen Methode läßt sich die Verbindung durch Erhitzen von Dibiphenylbrommethan,



[1]) Diese Annalen **296**, 236 (1896).
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **44**, 1181 (1911).

Digitized by Google

erhalten. Größere Mengen der Substanz werden vielleicht zweckmäßiger durch Behandeln von Diphenylbenzophenonchlorid mit Kupferpulver dargestellt. Man kocht das genannte Chlorid in seiner Lösung in Xylol mit der dreifachen Menge Kupferbronze eine Stunde am Rückflußkühler und filtriert die Lösung siedend heiß. Beim Erkalten scheidet sich dann das Äthylen aus. Der Kupferschlamm wird zur Verbesserung der Ausbeute mit der Xylol-Mutterlauge noch einmal ausgekocht. War das verwendete Diphenylbenzophenonchlorid nicht ganz frei von Diphenylbenzophenon, so muß man das aus der Xylollösung ausgeschiedene Tetrabiphenyläthylen so lange mit kleinen Portionen Eisessig auskochen, bis die Substanz mit konz. Schwefelsäure keine Gelbfärbung (Reaktion des Diphenylbenzophenons) mehr gibt.

Das zu dieser Methode notwendige *Diphenylbenzophenonchlorid* wird folgendermaßen erhalten: Man erhitzt Diphenylbenzophenon, $(C_6H_5.C_6H_4)_2{=}CO$, mit einem geringen Überschuß von Phosphorpentachlorid eine Stunde lang am Rückflußkühler auf 150°. Dann destilliert man das gebildete Phosphoroxychlorid ab und krystallisiert den Rückstand aus Ligroin um (Siedep. 65—75°). Lange weiße Nadeln vom Schmelzp. 136°. Mit konz. Schwefelsäure gibt die Verbindung eine tiefe Blaufärbung, mit Phenol eine intensive Violettfärbung. Beim Liegen an feuchter Luft zersetzt sie sich allmählich unter Zurückbildung des Ketons.

Die Titration der Substanz mit Silbernitrat nach dem Zersetzen mit Natriumalkoholat ergab einen Chlorgehalt von 17,98 Proz. statt berechnet 18,25 Proz.

Tetrabiphenyldichloräthan (G. Racky),

$$(C_6H_5.C_6H_4)_2{=}\overset{Cl}{\underset{|}{C}}{-}\overset{Cl}{\underset{|}{C}}{=}(C_6H_4.C_6H_5)_2.$$

Zur Darstellung dieser Verbindung leiteten wir in eine Suspension von 5 g Tetrabiphenyläthylen in 50 ccm Tetrachlorkohlenstoff so lange einen langsamen Strom von

Digitized by Google

trocknem Chlorgas ein, bis Lösung der Substanz eingetreten war (etwa 1 Stunde). Dann vertrieben wir das überschüssige Chlor, indem wir längere Zeit einen Strom trocknen Kohlendioxyds durch die Flüssigkeit schickten, und fällten aus der filtrierten Lösung das Tetrabiphenyldichloräthan mit Gasolin aus. Man erhält die Verbindung dabei in Form eines Anlagerungsprodukts von 1 Mol. Tetrachlorkohlenstoff, das ebenso wie Norris[1]) bei der analogen Molekularverbindung des Tetraphenyldichloräthans mit CCl_4 beobachtete, ungewöhnlich beständig ist und auch beim Umkrystallisieren der Substanz aus einem Alkohol-Benzolgemisch unverändert wieder erhalten wird. Es bildet farblose Prismen, die bei 190° zusammensintern und bei 240° unscharf schmelzen. Mit konz. Schwefelsäure gibt die Substanz eine intensive Violettfärbung, mit Phenol eine rasch wieder verschwindende Grünfärbung.

I. 0,3382 g, getrocknet, gaben 1,0171 CO_2 und 0,1581 H_2O.
II. 0,2997 g, „ , „ 0,9077 CO_2 „ 0,1433 H_2O.
0,3615 g, „ , „ 0,1751 AgCl.

	Ber. für $C_{50}H_{36}Cl_2$	Gef. I	Gef. II
C	84,86	82,02	82,38
H	5,09	5,19	5,31
Cl	10,05	—	12,03

Wie aus der Analyse hervorgeht, enthielt die Substanz noch etwas Krystall-Tetrachlorkohlenstoff. Es dürfte nicht leicht gelingen, die Substanz ganz der Formel entsprechend zusammengesetzt zu erhalten, da einerseits der Tetrachlorkohlenstoff recht fest haftet, andererseits ein zu intensives Trocknen zu Chlorverlust im Molekül selbst führt.

II. Über die vermeintliche Existenz zweiwertigen Arsens.

(Mitbearbeitet von *G. Racky*.)

Aus der Existenz der zwei Verbindungen, deren prozentuale Zusammensetzung den Formeln AsS und AsJ_2

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 43, 2950 (1910).

Digitized by Google

entspricht, hat man vielfach den Schluß gezogen, daß das Arsen in einer zweiwertigen Oxydationsstufe vorkommen könne.

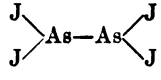
Nun hat allerdings das „Arsendisulfid" seine Beweiskraft in dieser Richtung durch die Arbeiten von Szarvasy und Messinger[1]) verloren, welche zeigten, daß die Dampfdichte dieser Verbindung bei etwa 900° der Formel As_2S_2, unterhalb dieser Temperatur sogar noch einem größeren Molekül entspricht.

Für das Arsendijodid dagegen liegen von Hewitt und Winwill[2]) Molekulargewichtsbestimmungen vor, welche nicht unbeträchtlich kleinere Werte liefern, als der Theorie entspricht (gefunden 601 und 574 statt 658). Die beiden Autoren führen diese Abweichungen allerdings zurück auf Versuchsfehler, welche die große Empfindlichkeit der Substanz mit sich brachte. Allein es ist hier doch wohl mit der Möglichkeit eines in den Lösungen der Verbindung bestehenden Gleichgewichtszustandes

$$As_2J_4 \rightleftharpoons 2\,AsJ_2$$

zu rechnen, der demjenigen zwischen Hexaphenyläthan und Triphenylmethyl analog wäre, und zwar um so mehr, als die Lösungen von Arsendijodid wie Triphenylmethyllösungen begierig Sauerstoff absorbieren.

Durch die Untersuchungen über den Lösungszustand des Triphenylmethyls im Besitz einer geeigneten Apparatur führten wir deshalb mehrere Molekulargewichtsbestimmungen von reinem Arsendijodid in siedendem Benzol (unter Luftausschluß) aus. Die von uns erhaltenen Resultate lassen keinen Zweifel darüber, daß ein solches Gleichgewicht nicht existiert, sondern der Verbindung ausschließlich die Formel As_2J_4, also fraglos die Struktur



[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **30**, 1345 (1897).

[2]) Journ. chem. Soc. **91**, 962 (1907).

Digitized by Google

zukommt. Von zweiwertigem Arsen kann somit auch bei dieser Verbindung nicht die Rede sein.

Am meisten wahrscheinlich schien uns das Vorliegen zweiwertigen Arsens im Tetraphenylkakodyl, einer Verbindung, welche in diesem Sinn allerdings noch nicht diskutiert worden ist. Nach den Beobachtungen, welche man bei den Triarylmethylen und neuerdings auch am Tetraphenylhydrazin[1]) gemacht hat, hielten wir es nämlich durchaus nicht für unmöglich, daß in den Lösungen des Tetraphenylkakodyls, dessen Molekulargewicht noch von keiner Seite bestimmt war, ein Gleichgewichtszustand folgender Art

$$(C_6H_5)_2{=}As{-}As{=}(C_6H_5)_2 \rightleftharpoons 2\,As{=}(C_6H_5)_2$$

vorhanden ist, um so mehr als die Verbindung durch die große Begierde, mit welcher sie Luftsauerstoff aufnimmt, lebhaft an die Triarylmethyle erinnert. Durch Molekulargewichtsbestimmung (in siedendem Benzol) überzeugten wir uns jedoch davon, daß das Tetraphenylkakodyl in Lösung absolut nicht dissoziiert ist, also auch kein zweiwertiges Arsen enthält.

Da somit die wenigen Verbindungen, welche bisher für die Existenz zweiwertigen Arsens zu sprechen schienen, in anderem Sinn erklärt werden müssen, so ist die Annahme einer zweiwertigen Oxydationsstufe des Arsens aufzugeben.

Arsendijodid, As_2J_4.

Die Darstellung des Arsendijodids geschah nach Bamberger und Philipp[2]) durch 7stündiges Erhitzen von Arsen und Jod im Rohr auf 230°. Wir fanden es zweckmäßig, die beiden Elemente im Gewichtsverhältnis 1:1 (z. B. in einer Portion 20 g As und 20 g J) anzuwenden und vor dem Zuschmelzen des Rohres die in demselben befindliche Luft durch Kohlensäure zu verdrängen.

---

[1]) Wieland, diese Annalen **381**, 20 (1911); **392**, 127 (1912).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **14**, 2643 (1881).

Digitized by Google

Um das Reaktionsprodukt in ganz reinem Zustande zu erhalten, krystallisierten wir es unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit in einer Kohlensäureatmosphäre aus trocknem, siedendem Xylol um, wobei sich die zur Darstellung von Triarylmethylen übliche Apparatur als sehr geeignet erwies. Das Arsendijodid ist in siedendem Xylol reichlich löslich und scheidet sich beim Erkalten in Form dünner, fast zentimeterlanger, roter prächtiger Prismen wieder aus. Auch das Abfiltrieren und Trocknen der Substanz geschah ganz wie bei den Triarylmethylen.

Der Schmelzpunkt der reinen Verbindung (unter CO_2 im geschlossenen Röhrchen) liegt bei 128°. Die Molekulargewichtsbestimmung (in siedendem Benzol) ergab folgende Werte:

I.	0,3202 g	gaben in	18,33	Benzol	0,066°	Siedep.-Erh.
II.	0,5243 g	„ „	19,12	„	0,104°	„
III.	0,4441 g	„ „	21,19	„	0,081°	„

	Ber.	Gef.		
		I	II	III
Molekulargewicht	658	667	661	652

Zu bemerken ist, daß wegen der Empfindlichkeit der Substanz gegen Feuchtigkeit das zur Molekulargewichtsbestimmung zu benützende Benzol direkt vor dem Gebrauch einige Zeit über frischem Natriummetall zu kochen ist und der Apparat vor der Benützung sorgfältigst getrocknet werden muß; andernfalls ist eine teilweise Zersetzung des Arsendijodids unter Arsenabscheidung nicht zu vermeiden.

Tetraphenylkakodyl, $(C_6H_5)_2{=}As{-}As{=}(C_6H_5)_2$.

Diese Verbindung wurde nach den Angaben von Michaelis[1]) durch Einwirkung von phosphoriger Säure auf Diphenylarsenoxyd erhalten. Wir kochten eine Lösung von 5 g Diphenylarsenoxyd in 150 ccm absolutem Alkohol unter Kohlensäure mit 5 g phosphoriger Säure 2 Stunden lang in einem Apparat, wie wir ihn zur Dar-

[1]) Diese Annalen **321**, 148 (1902).

Digitized by Google

stellung von Triarylmethylen verwenden. Beim Erkalten schied die Flüssigkeit das Kakodyl in prächtigen farblosen Krystallblättern ab. Unter Vermeidung von Luftzutritt dekantierten wir die Substanz dreimal mit absolutem Alkohol und schließlich noch mit Äther. Dann wurde der Körper auf dieselbe Weise wie die Triarylmethyle abfiltriert und im Kohlensäurestrom getrocknet.

Die Molekulargewichtsbestimmung nach der Siedepunktsmethode mit Benzol als Lösungsmittel ergab:

0,3655 g gaben in 22,6 Benzol 0,088° Siedep.-Erh.

	Ber. für $C_{24}H_{20}As_2$	Gef.
Molgew.	458	462

Über den Verlauf der Oxydation des Tetraphenylkakodyls existieren zwei verschiedene Angaben. Nach einer ersten Veröffentlichung von Michaelis und Schulte[1]) oxydiert sich das Kakodyl an der Luft schnell zu Diphenylarsinsäureanhydrid, $(C_6H_5)_2{=}As{-}O{-}As{=}(C_6H_5)_2$; nach einer späteren Mitteilung von Michaelis[2]) dagegen geht die Verbindung in Diphenylarsenoxyd,

$$(C_6H_5)_2{=}As{-}\overset{\overset{O}{\|}}{O}{-}\overset{\overset{O}{\|}}{As}{=}(C_6H_5)_2 \quad ,$$

über. Da wir es nicht für ausgeschlossen hielten, daß die Oxydation entsprechend derjenigen der Triarylmethyle zu dem Peroxyd $(C_6H_5)_2{=}As{-}O{-}O{-}As{=}(C_6H_5)_2$ führen könnte, einer Verbindung, welche in der Zusammensetzung gerade in der Mitte steht zwischen den beiden oben angegebenen Oxydationsprodukten, so haben auch wir einen Versuch über den Verlauf der Oxydation angestellt. Wir ließen eine benzolische Lösung von Tetraphenylkakodyl zur Oxydation an der Luft stehen, dampften dann ein und krystallisierten den Rückstand aus hochsiedendem Ligroin um. Die erhaltene Substanz erwies sich als *Diphenylarsensäure*, $(C_6H_5)_2{=}AsO(OH)$.

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **15**, 1954 (1882).

[2]) Diese Annalen **321**, 148 (1902).

Digitized by Google

0,222 g gaben 0,4452 CO_2 und 0,0876 H_2O.
0,2407 g „ in 15,23 Benzol (Konst. = 25,2) 0,163° Siedep.-Erh.

	Ber. für $C_{12}H_{11}O_2As$	Gef.
C	54,96	54,70
H	4,20	4,38
M	262	244

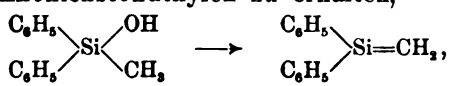
Die Verbindung besaß den Schmelzpunkt 171°; nach Michaelis schmilzt die Diphenylarsensäure bei 174°.

III. Über eine Kohlenstoff-Siliciumdoppelbindung.

(Mitbearbeitet von *Julius Renning*.)

Trotzdem über die Analogien zwischen Silicium und Kohlenstoff schon recht viele Untersuchungen geführt wurden und die Zahl der bis jetzt dargestellten organischen Siliciumverbindungen keine kleine ist, hat man unseres Wissens eine Silicium-Kohlenstoffdoppelbindung bis jetzt noch nicht beobachtet. Im Anschluß an unsere Arbeit über Hexaphenylsilicoäthan[1]) haben wir mit Erfolg einen Versuch in dieser Richtung angestellt.

Auf Grund der Beobachtung, daß Diarylmonoalkylcarbinole außerordentlich leicht Wasser abspalten[2]) und in asymmetrische Diaryläthylene übergehen, haben wir versucht, auf analogem Weg aus Diphenylmethylsilicol ein Siliciumkohlenstoffäthylen zu erhalten,



was auch leicht gelang.

Die so erhaltene Silicium-Kohlenstoffdoppelbindung unterscheidet sich ganz wesentlich von der Kohlenstoffdoppelbindung. Sie zeigt nämlich die zwei allgemeinsten Reaktionen von Kohlenstoffdoppelbindungen (Addition von Brom und Entfärbung alkalischer Permanganatlösung) nicht, während das analoge Diphenyläthylen, $(C_6H_5)_2$=C=CH_2, diese Reaktionen liefert.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **44**, 1178 (1911).

[2]) So geht das Dibiphenylmethylcarbinol, $(C_6H_5.C_6H_4)_2$=C(CH_3)OH schon beim Umkrystallisieren aus heißem Eisessig in Dibiphenyläthylen, $(C_6H_5.C_6H_4)_2$=C=CH_2, über.

Digitized by Google

Zur Darstellung des asymmetrischen Diphenylsilicokohlenstoffäthylens verfuhren wir so, daß wir auf eine ätherische Lösung von Siliciumtetrachlorid eine geringere Menge von Phenylmagnesiumbromid, als zur Bildung von Triphenylsilicol notwendig ist, einwirken ließen und, nachdem die beiden Substanzen miteinander reagiert hatten, noch Methylmagnesiumjodid hinzufügten. Da sich nach dem Zersetzen mit Wasser aus der ätherischen Lösung ein krystallisiertes Diphenylmethylsilicol nicht isolieren ließ, unterwarfen wir die gesamte Flüssigkeitsmenge einer fraktionierten Destillation und kamen dabei direkt zu dem von uns gesuchten *Diphenylsilicokohlenstoffäthylen*. Das zuerst gebildete Diphenylmethylsilicol geht somit schon bei der Destillation glatt in das Äthylen über.

Die Verbindung stellt eine farb- und geruchlose Flüssigkeit dar, welche unter dem Druck von 720 mm bei 266—268° vollkommen unzersetzt siedet.

0,2005 g gaben 0,5839 CO_2 und 0,1155 H_2O.
1,0074 g „ in 14,15 Benzol 1,792° Gefrierp.-Depression.

	Ber. für $C_{13}H_{12}Si$	Gef.
C	79,6	79,42
H	6,12	6,4
M	196	194

Experimentelles.

50 g Brombenzol (2 Mol.) wurden mit 12 g Magnesiumspänen in absolutem Äther in Reaktion gebracht. Dann ließen wir in *einer* Portion 20 g $SiCl_4$ (1 Mol.) zufließen. Nachdem die lebhafte Reaktion vorüber war, blieb die Flüssigkeit über Nacht stehen; am anderen Tage wurde sie noch eine Stunde lang auf dem Wasserbade erhitzt. Zu der wieder erkalteten Lösung fügten wir eine ätherische Methylmagnesiumjodidlösung aus 30 g Jodmethyl tropfenweise hinzu. Nach fünfstündigem Kochen am Rückflußkühler wurde mit Eiswasser zersetzt, die ätherische Schicht abgehoben und getrocknet. Dann wurde destilliert. Nach dem Übertreiben des Äthers ging der Hauptteil der Flüssigkeit zwischen 260 und 275° über.

Digitized by Google

Dieser, durch wenig freies Jod noch rötlich gefärbte Anteil wurde einer weiteren Fraktionierung unterworfen und die zwischen 266 und 268° übergehende Fraktion gesondert aufgefangen. Da auch sie sich rötlich färbte, wurde sie mit Natronlauge durchgeschüttelt, wieder mit Äther aufgenommen, getrocknet und wiederum destilliert. Es ging nun zwischen 266 und 268° reines Diphenylsilicokohlenstoffäthylen vollkommen farblos über.

Über Morphinglucosid;

von *C. Mannich.*

[Mitteilung aus dem pharmazeutischen Laboratorium des chemischen Instituts der Universität Göttingen.]

(Eingelaufen am 3. Oktober 1912.)

Glycoside, die zugleich den Charakter eines Alkaloids besitzen, sind bisher nur wenig bekannt. Es sind zwar in der Natur einige hierher gehörige Substanzen aufgefunden worden, z. B. das Solanin, das Bakankosin, das Achillein usw., aber alle diese Glucoalkaloide, wie man derartige Körper zusammenfassend wohl nennt, sind noch wenig untersucht. Synthetisch sind hierher gehörige Substanzen bisher nicht dargestellt worden.

Man durfte auch daran zweifeln, daß unsere Methoden zur Synthese von Glucoalkaloiden ausreichen würden. Die komplizierteren synthetisch hergestellten Glycoside sind fast ausschließlich mit Hilfe der Acetohalogenzucker gewonnen worden. Nun haben Emil Fischer und Karl Raske[1]) gezeigt, daß sich Acetobromglucose mit Pyridin zu einem quartären Pyridiniumbromid verbindet. Da

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **43**, 1750 (1910).

Digitized by Google

die Mehrzahl der Alkaloide ebenfalls tertiäre Basen sind, so lag mithin die Möglichkeit recht nahe, daß bei Versuchen zur Synthese von Glucoalkaloiden die Acetohalogenglucose hauptsächlich mit dem Stickstoffatom der Alkaloide reagieren würde. Der Versuch hat indessen gezeigt, daß — im Falle des Morphins wenigstens — diese Gefahr nicht besteht.

Die Synthese von Glucoalkaloiden schien auch ein gewisses pharmakologisches Interesse zu bieten. Es ist wiederholt der Satz ausgesprochen worden, daß Glycoside physiologisch in der Regel stärker wirksam sind, als ihre zuckerfreien Spaltlinge.[1]) Man durfte demnach vermuten, daß eine Verbindung von Zucker mit dem an sich stark wirksamen Alkaloide eine erhöhte physiologische Wirkung aufweisen würde. Diese Annahme hat sich für den Fall des Morphinglucosids nicht bestätigt; die Substanz scheint den Organismus nicht anders zu beeinflussen, als die äquivalente Menge Morphin, was am einfachsten mit einer raschen hydrolytischen Spaltung im Körper zu erklären ist.

Das Morphin enthält bekanntlich zwei Hydroxylgruppen, eine alkoholische und eine von Phenolcharakter. Das im folgenden beschriebene Glucosid leitet sich in der Weise vom Morphin ab, daß der *Glucoserest in das Phenolhydroxyl* eingetreten ist. Das ergibt sich aus der Unlöslichkeit in Natronlauge und dem Ausbleiben der Eisenchloridreaktion.

Das Morphinglucosid ist nach der von E. Fischer und Raske angegebenen Methode zur Synthese von Glucosiden darstellbar. Wenn man eine Lösung von Morphin in Natronlauge mit einer Lösung von Acetobromglucose in Äther schüttelt, so bildet sich dabei ein Morphintetraacetylglucosid, aus dem durch alkalische Verseifung glatt das Morphinglucosid entsteht. Allein die Ausbeuten sind nach dieser Methode sehr schlecht.

---

[1]) Vgl. z. B. Fränkel, Arzneimittelsynth., 3. Aufl., S. 713.

Digitized by Google

Die stark alkalische Morphinnatriumlösung wird durch Zersetzung der Acetobromglucose rasch neutralisiert, wobei das Morphin ausfällt und der ganze Prozeß zum Stillstand kommt. Offenbar ist die wäßrige Lösung des Morphinnatriums sehr weit hydrolytisch gespalten, so daß sie auf Acetobromglucose ähnlich einwirkt wie Natronlauge.

Es war daher zu erwarten, daß die Ausbeuten besser werden würden, wenn die Reaktion in einem weniger stark dissoziierenden Lösungsmittel ausgeführt wurde. Diese Vermutung hat sich bestätigt. Bei Verwendung von etwa 60 prozentigem Aceton als Lösungsmittel geht die Glycosidbildung aus Morphinnatrium und Acetobromglucose sehr viel besser vor sich; zudem hat man den Vorteil, in einer homogenen Flüssigkeit zu arbeiten.

Morphintetraacetylglucosid,

$C_{17}H_{18}NO_3 . C_6H_7O_5(CH_3CO)_4 . H_2O$.

Eine Lösung von 30,3 g (1 Mol.) Morphin in 225 ccm $^1/_2$ n-Natronlauge (1,125 Mol.) wurde mit einer Lösung von 41,1 g Acetobromglucose (1 Mol.) in 250 ccm Äther 6 Stunden lang auf der Maschine geschüttelt. Nach dem Absaugen des reichlich ausgefallenen Morphins (über 20 g) wurde die ätherische Schicht abgetrennt und zweimal mit je 20 ccm einprozentiger Salzsäure kräftig geschüttelt. Die vereinigten salzsauren Auszüge lieferten beim vorsichtigen Übersättigen mit Ammoniak einen rasch krystallinisch werdenden Niederschlag, der aus stark verdünntem Alkohol umkrystallisiert werden konnte. Ausbeute 1,7 g. Der Körper bildet weiße Nadeln, die zwischen 154 und 156° schmelzen.

0,1334 g lieferten 0,2884 CO_2 und 0,0719 H_2O.
0,2779 g . „ 5,8 ccm Stickgas bei 13° und 743 mm Druck.
0,3203 g verloren im Vakuum 0,0088 H_2O.

	Ber. für $C_{31}H_{37}O_{12}N . H_2O$	Gef.
C	58,96	58,74
H	6,03	6,21
N	2,44	2,21
H_2O	2,75	2,85

Digitized by Google

Das Morphintetraacetylglucosid liefert ein krystallinisches, in Wasser lösliches *salzsaures Salz*, das gegen 220° unter Zersetzung schmilzt. Es kann erhalten werden, wenn man die alkoholische Lösung der Base mit alkoholischer Salzsäure neutralisiert und darauf Äther zusetzt.

Morphinglucosid,

$C_{17}H_{18}NO_3 . C_6H_{11}O_5 . H_2O$.

1. *Durch Verseifung des Morphintetraacetylglucosids.* 2,1 g Morphintetraacetylglucosid wurden mit 32 ccm $^1/_2$n-alkoholischer Kalilauge übergossen. Es trat zunächst Lösung ein, nach wenigen Minuten schied sich ein weißer Körper ab. Am folgenden Tage wurde abgesogen, das Filtrat ziemlich zur Trockne verdunstet und der verbleibende Rückstand mit Wasser ausgelaugt. Der ungelöst bleibende Anteil wurde mit dem abgesogenen Körper vereinigt. Durch Umkrystallisieren aus der 35fachen Menge heißen 50prozentigen Alkohols erhielt man das Glucosid in schönen Nadeln.

2. *Aus Morphin und Acetobromglucose.* Zu einer Lösung von 18,5 g Morphin in 35 ccm 2n-Natronlauge und 10 ccm Wasser wurde eine Lösung von 25 g Acetobromglucose in 75 ccm Aceton gegeben. In der Regel entstand dabei eine homogene Lösung. Andernfalls wurde Aceton und Wasser in kleinen Mengen zugefügt, bis die Flüssigkeiten sich nicht mehr trennten. Bald begann unter mäßiger Erwärmung die Abscheidung von Morphin, das nach Verlauf einer Stunde durch Zugabe von 15 ccm 2n-Natronlauge nochmals in Lösung gebracht wurde. Am nächsten Tage wurde das wieder ausgeschiedene Morphin abgesogen (7,5 g) und das Filtrat im Vakuum von Aceton befreit. Die im Rückstand verbleibende zähe Masse ging durch vorsichtigen Zusatz von verdünnter Essigsäure bei energischem Schütteln fast völlig in Lösung. Die schwach essigsaure Lösung wurde zunächst mit Äther ausgeschüttelt und dann unter Umrühren in dünnem Strahl in 75 ccm Natronlauge von 15 Proz. ein-

Digitized by Google

gegossen. Dabei schied sich wieder eine zähe Masse ab, die ein Gemisch von Morphinglucosid und seinen Acetylderivaten sein dürfte. Bei längerem Stehen in der alkalischen Flüssigkeit, schneller beim Verreiben im Mörser, wurde die ausgeschiedene Masse fest. Das abgesogene Produkt wurde nochmals mit Hilfe von möglichst wenig Essigsäure in Wasser gelöst und die Lösung in 20 ccm Natronlauge von 15 Proz. eingegossen. Das Glucosid schied sich dabei nunmehr krystallinisch ab (7,6 g), während beigemengtes Morphin in der alkalischen Flüssigkeit gelöst blieb und daraus zurückgewonnen werden konnte.

Durch Umkrystallisieren aus der 35fachen Menge heißen 50prozentigen Alkohols erhält man das Glucosid in schönen, bitter schmeckenden Nadeln. Die Substanz enthält Krystallwasser, das beim Schmelzen abgegeben wird; der Schmelzpunkt ist infolgedessen unscharf zwischen 183 und 193°. Das Krystallwasser ist ziemlich fest gebunden, es entweicht erst im Vakuum bei 130°. Das entwässerte Produkt zieht an der Luft in wenigen Minuten das gesamte Krystallwasser wieder an. Krystallinische Salze des Morphinglucosids konnten bisher nicht erhalten werden.

0,1366 g gaben 0,2975 CO_2 und 0,0835 H_2O.
0,1570 g „ 0,3426 CO_2 „ 0,0952 H_2O.
0,1970 g „ 5,2 ccm Stickgas bei 22° und 750 mm Druck.
0,1206 g „ 3,5 ccm „ „ 21° „ 753 mm „ .
0,3019 g „ verloren im Vakuum bei 125—130° 0,0106 H_2O.

	Ber. für $C_{23}H_{29}O_8N.H_2O$	Gef.	
C	59,32	59,40	59,51
H	6,72	6,84	6,79
N	3,01	3,01	3,34
H_2O	3,87	3,51	—

Das Glucosid reduziert siedende Fehlingsche Lösung bei kurzem Kochen nicht. Wohl aber tritt Reduktion ein, wenn man das Glucosid durch vorheriges Kochen mit Salzsäure gespalten hat. Bei der Hydrolyse mit Säuren werden Glucose und Morphin zurückgebildet.

Digitized by Google

Hydrolyse des Morphinglucosids.

Eine Lösung von 0,1 g Morphinglucosid in 2 ccm $^1/_2$n-Salzsäure wurde 45 Minuten lang im Wasserbade erwärmt. Die eine Hälfte der Lösung lieferte beim Versetzen mit Ammoniak bis zur schwach alkalischen Reaktion *Morphin*, das durch den Schmelzpunkt und die Farbreaktionen mit Eisenchlorid, mit Eisenchlorid und Ferricyankalium, sowie mit Formaldehyd und Schwefelsäure charakterisiert wurde. Die andere Hälfte der Lösung diente nach der Neutralisation mit Natronlauge zum Nachweis des abgespaltenen *Traubenzuckers als Osazon*. Nach der von Eschbaum zum Nachweis von Traubenzucker im Harn angegebenen Vorschrift konnte mit Leichtigkeit Glucosazon in schönen Krystallen gewonnen werden.

Für fleißige und geschickte Unterstützung bin ich Hrn. Dr. Rosenbusch zu Dank verpflichtet.

Über eine neue Darstellung der Muconsäure;

von *Robert Behrend* und *Gerhard ten Doornkaat Koolman*.

[Mitteilung aus dem organisch-chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule Hannover.]

(Eingelaufen am 7. Oktober 1912.)

Die Muconsäure COOH—CH=CH—CH=CH—COOH ist von Baeyer und Rupe[1]) und fast gleichzeitig von Ruhemann und Blackmann[2]) auf einem ziemlich umständlichen Wege aus Schleimsäure dargestellt worden. Der Wunsch, die Säure als Ausgangsmaterial für weitere

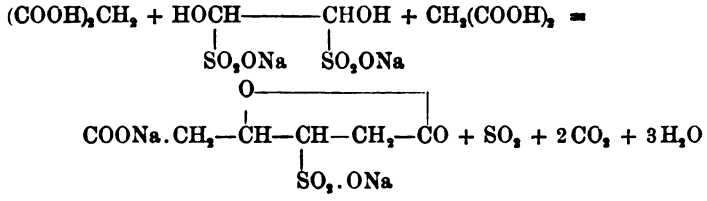
[1]) Diese Annalen **256**, 23 (1890).

[2]) Journ. chem. Soc. **57**, 373 (1890).

Digitized by Google

Untersuchungen zu benutzen, gab die Veranlassung, nach einer bequemeren Darstellungsweise zu suchen. Die Kondensation von Glyoxal mit Malonsäure in Pyridinlösung nach Doebner[1]) konnte nicht in Frage kommen, da hierbei noch nicht 1 Proz. der Malonsäure an Muconsäure entsteht. Vielfache Versuche, Glyoxal und Malonsäure oder deren Ester unter anderen Bedingungen zur Reaktion zu bringen, lieferten nur dunkel gefärbte syrupöse Produkte, aus denen keine Muconsäure zu gewinnen war.[2]) Auch gelang es nicht, Acetylentetrachlorid oder Acetylentetrabromid mit Dinatriummalonsäureester zu Erythrentetracarbonsäure umzusetzen, die durch Abspaltung von Kohlensäure Muconsäure hätte geben müssen, oder Acetylendichlorid mit Natriummalonsäureester zu einer einfach ungesättigten Säure, aus welcher durch Anlagerung von Halogen und Abspaltung von Halogenwasserstoff Erythrentetracarbonsäure entstehen konnte.

Schließlich wurde das Ziel durch Kondensation von Malonsäure mit Glyoxal-Natriumbisulfit erreicht. Wenn man die wäßrige Lösung der beiden Stoffe kocht, zum Sirup verdampft und diesen mit Eisessig längere Zeit zum Sieden oder für sich auf 140—160° erhitzt, so erhält man als Hauptprodukt das Natronsalz des Lactons der *β-Oxy-β₁-sulfonadipinsäure.*



Das saure Natronsalz krystallisiert sehr gut und läßt sich daher leicht isolieren; die freie Säure konnte bisher nicht gewonnen werden.

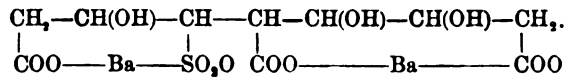
Daneben bildet sich eine weitere Säure, die nur in Gestalt ihres amorphen, in Wasser leicht löslichen, durch

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 1147 (1902).

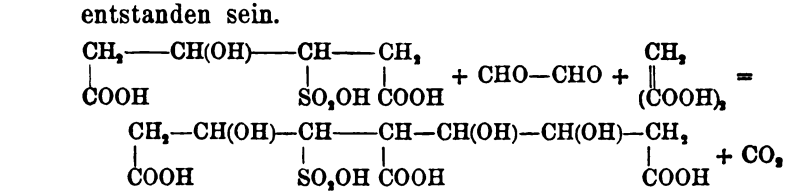
[2]) Vgl. auch Polonowsky, diese Annalen **246**. 2 (1888).

Digitized by Google

Alkohol fällbaren Bariumsalzes analysiert werden konnte. Die Analysen des bei 150° getrockneten Salzes stimmen am besten mit der Formel $C_{10}H_{14}SO_{13}Ba_2$. Möglicherweise kommt dem Salze die Strukturformel

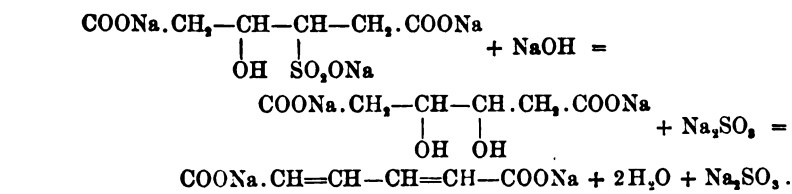


zu; die Säure könnte durch weitere Einwirkung von Glyoxal und Malonsäure auf die Oxysulfonadipinsäure entstanden sein.



Die Formel sei aber nur unter Vorbehalt gegeben, da die Einheitlichkeit des amorphen Bariumsalzes nicht sicher erwiesen werden konnte.

Die Oxysulfonadipinsäure wird durch konz. Alkalilauge schon bei Wasserbadtemperatur unter *Bildung von Muconsäure und Bernsteinsäure* zerlegt, und zwar erhält man von der ersten gegen 30 Proz., von der zweiten mehr als 60 Proz., im ganzen etwa 90 Proz. der theoretischen Ausbeute. Die Entstehung der Muconsäure ist leicht erklärlich.



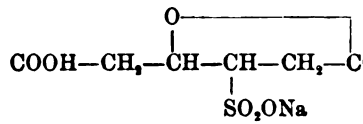
Die Bildung der Bernsteinsäure läßt sich vielleicht so denken, daß zunächst eine β-γ-ungesättigte Säure entsteht und dann die Doppelbindung unter dem Einfluß des Alkalis in die γ-δ-Stellung wandert, so daß sie in α-β-Stellung sowohl zum zweiten Carboxyl als auch zur Sulfongruppe gelangt.

Digitized by Google

$$\begin{array}{l} \mathrm{COONa.CH_2{-}CH{-}CH{-}CH_2COONa} \longrightarrow \\ \quad\quad\quad\

reaktionsfähigem Methylen oder Methin auf ihr Verhalten gegen Glyoxal-Natriumbisulfit und die Bisulfitverbindungen anderer Aldehyde und Ketone geprüft werden.

Mononatriumsalz des Lactons der β-Oxy-β_1-sulfonadipinsäure,



$$COOH{-}CH_2{-}CH(O{-}CO){-}CH(SO_2ONa){-}CH_2 + 3^1/_2 H_2O.$$

20,8 g Malonsäure (2 Mol.) und 28,4 g Glyoxal-Natriumbisulfit (1 Mol.) werden mit 150 g Wasser etwa eine Stunde am Steigrohr gekocht. Nach kurzer Zeit ist alles unter Entwicklung von schwefliger Säure gelöst. Die Lösung wird auf dem Wasserbade zum dicken Sirup verdampft, der namentlich beim Umrühren Kohlensäure entwickelt. Er wird in 100 ccm warmem Eisessig gelöst; die Lösung wird etwa 6 Stunden am Steigrohr in schwachem Sieden erhalten und dann mit 20 ccm 36prozentiger Salzsäure versetzt. Das nach dem Erkalten abgesaugte, mit etwas Eisessig ausgedeckte Chlornatrium, 9,0—9,2 g, ist frei von organischer Substanz; das Filtrat wird zur möglichst vollständigen Entfernung der Essigsäure mehrmals mit Wasser auf dem Wasserbade verdampft, der sirupförmige Rückstand in 10 ccm warmen Wassers gelöst und in eine flache Schale gebracht. Nach 1—2 Tagen werden die ausgeschiedenen, von Syrup durchsetzten Krystalle mit 40 ccm 95 prozentigen Alkohols gut verrieben und nach einigen Stunden abgesaugt. Die Verarbeitung der Mutterlauge ist weiter unten beschrieben.

Die Ausbeute an krystallwasserhaltigem Natronsalz betrug bei verschiedenen fast übereinstimmenden Versuchen im Mittel 10,8 g oder 35 Proz. der berechneten.

Durch Anwendung eines Überschusses an Malonsäure wurde sie zwar erhöht, das bei weitem kostbarste Material aber, die Malonsäure, schlechter ausgenutzt. Das lange Kochen mit Eisessig ist notwendig, da sonst die

Digitized by Google

Ausbeuten schlechter werden. Bei der Operation wird anscheinend nur Kohlensäure aus einer zunächst entstehenden Tetracarbonsäure abgespalten, Glyoxal ist schon vorher nicht mehr vorhanden. Diese Kohlensäureabspaltung geht auch schon bei Wasserbadtemperatur vor sich; man erhält, wenn auch erheblich geringere Mengen des Natronsalzes, wenn man das Kochen mit Eisessig ganz unterläßt, und man gelangt zu den oben angegebenen Ausbeuten, wenn man kürzere Zeit kocht, dafür den Sirup aber unverhältnismäßig viel länger auf dem Wasserbad erhitzt.

Trocknes Erhitzen auf 140—160°, welches sich bei der direkten Darstellung der Muconsäure als vorteilhaft erwiesen hat, ist nicht angebracht; nicht nur die Ausbeute, sondern auch die Qualität des Produktes wird beeinträchtigt und Eisessig wird auch nicht erspart, da zur Isolierung des sauren Natronsalzes die Behandlung mit Eisessig und Salzsäure doch erfolgen muß. Verwendet man statt Malonsäure deren saures Natronsalz, so wird die Ausbeute geringer und dieReinigung erschwert.

Verfährt man, wie oben beschrieben, so ist das Natronsalz fast chemisch rein; es ist frei von Chlor, enthält aber Spuren von Sulfat. Aus heißem Wasser, in dem es sehr leicht löslich ist, krystallisiert es mit $3^1/_2$ Mol. Wasser. Zur Reinigung verwendet man am besten 80prozentigen Alkohol, von dem in der Hitze etwa 8, in der Kälte etwa 40 Tle. zur Lösung nötig sind. Die Krystalle enthalten dann meist etwas weniger Wasser, etwa $3^1/_3$ Mol.

Aus stärkerem Alkohol scheidet sich das Salz als unfiltrierbare Gallerte ab, in absolutem ist es nur äußerst schwierig, in Äther gar nicht löslich. Die Krystalle erscheinen unter dem Mikroskop als fast rechtwinklig abgeschnittene vier- und sechsseitige Prismen; sie löschen parallel zur Längserstreckung, der Richtung kleinster optischer Elastizität, aus. Aus unreinen Lösungen scheiden sich Rosetten sehr feiner langer Nadeln ab, die

Digitized by Google

gleichfalls parallel zur Längsrichtung auslöschen. Die Krystalle schmelzen unter starkem Aufschäumen bei 270—272°, zuweilen sintern oder schmelzen sie bereits bei 80—85° im Krystallwasser, werden dann wieder fest und verflüssigen sich neuerdings bei 270—272°. Beim Erhitzen auf dem Platinblech bläht sich das Salz nach Art des Rhodanquecksilbers außerordentlich stark auf.

Das Salz entfärbt neutrale Permanganatlösung in der Kälte nicht, sodaalkalische sehr langsam, ätzalkalische sofort. Bromwasser wirkt nicht ein; mit rauchender Salpetersäure läßt es sich, ohne Veränderung zu erleiden, auf dem Wasserbad eindampfen. In warmer konz. Schwefelsäure löst es sich auf und scheidet sich auf Zusatz von wenig Wasser oder beim Stehen der Lösung an der Luft unverändert ab. In 36prozentiger Salzsäure ist es fast unlöslich; bei 3stündigem Erhitzen damit auf 180° wird es unter Bildung von Kohlensäure, Schwefelsäure und humusartiger Substanz zersetzt, ein erheblicher Teil bleibt aber auch unter diesen Umständen unangegriffen. Amalgamiertes Aluminium wirkt nicht ein. Zur Neutralisation gegen Phenolphthalein verbraucht das Salz der Lactonsäure in der Kälte ein, in der Wärme zwei Äquivalente $^n/_{10}$-Alkali. Normalalkali bewirkt bereits in der Kälte teilweise Aufspaltung des Lactonringes; zur Neutralisation ist daher mehr als ein Äquivalent und in der Wärme alsdann entsprechend weniger nötig.

Bei 120° getrocknetes Salz:

I. 0,2401 g gaben 0,2513 CO_2 und 0,0667 H_2O.
II. 0,2124 g „ 0,2215 CO_2 „ 0,0591 H_2O.
III. 0,2290 g „ 0,2072 $BaSO_4$.
IV. 0,1901 g „ 0,1801 $BaSO_4$.
V. 0,1640 g „ 0,0489 Na_2SO_4.

	Ber. für	Gef.				
	$C_6H_7SO_7Na$	I	II	III	IV	V
C	29,27	28,55	28,44	—	—	—
H	2,85	3,11	3,11	—	—	—
S	13,01	—	—	12,42	13,01	—
Na	9,35	—	—	—	—	9,67

Digitized by Google

Aus Wasser umkrystallysiertes Salz:

I. 0,2193 g gaben 0,1877 CO_2 und 0,0961 H_2O.
II. 0,2090 g „ 0,1513 $BaSO_4$.
III. 0,2152 g „ 0,0503 Na_2SO_4.
IV. 0,2068 g verloren bei 120° 0,0421 H_2O.
V. 2,6708 g „ 0,5409 H_2O.

	Ber. für	Gef.				
	$C_6H_7SO_7Na + 3^1/_2H_2O$	I	II	III	IV	V
C	23,30	23,34	—	—	—	—
H	4,53	4,90	—	—	—	—
S	10,36	—	9,94	—	—	—
Na	7,44	—	—	7,58	—	—
H_2O	20,39	—	—	—	20,36	20,25

Aus 80prozentigem Alkohol umkrystallisiertes Salz:

I. 0,2036 g verloren bei 120° 0,0396 H_2O.
II. 1,0234 g „ „ 120° 0,2015 H_2O.

	Ber. für	Gef.	
	$C_6H_7SO_7Na + 3^1/_2H_2O$	I	II
H_2O	19,61	19,45	19,69

Titration:

I. Aus Wasser umkrystallisiertes Salz mit $3^1/_2$ Mol. Krystallwasser.

Angewandt	Verbraucht an $\frac{n}{10,28}$ $Ba(OH)_2$ kalt	weiter warm	Ber. für 1 Äquivalent
0,2024 g	6,7 ccm	—	6,73 ccm
0,1604	5,4	—	5,34
0,1568	5,0	5,54 ccm	5,22
	Verbraucht an $\frac{n}{9,625}$ $Na(OH)$		
0,2172	6,8 ccm	6,56 ccm	6,76
0,2097	6,45	6,25	6,53

II. Aus Wasser umkrystallisiertes bei 120° getrocknetes Salz:

	Verbraucht an $\frac{n}{10,28}$ $Ba(OH)_2$		
0,2092 g	8,9 ccm	—	8,74 ccm
0,1980	8,3	—	8,27
0,2087	8,7	8,94 ccm	8,72

Digitized by Google

Monokaliumsalz des Lactons der β-Oxy-β_1-sulfonadipinsäure.

5,2 g Malonsäure (50 mg-Mol.) und 7,45 g (25 mg-Mol.) Glyoxal-Kaliumbisulfit werden mit 40 ccm Wasser eine Stunde gelinde gekocht. Die Lösung wird auf dem Wasserbade möglichst stark eingedampft, der zurückbleibende zähe Sirup in 30 ccm Eisessig gelöst und am Steigrohr zum gelinden Sieden erhitzt. Die Flüssigkeit scheidet allmählich unter starkem Stoßen Krystalle ab; nach 4 bis 5 stündigem Kochen saugt man ab und deckt mit Eisessig aus. Die Ausbeute beträgt 2,4 g oder 36,6 Proz. der berechneten. Das Salz ist leicht löslich in Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol. Auch in 80 prozentigem Alkohol ist es wenig löslich, man krystallisiert es am besten aus 50 prozentigem um.

Zuweilen scheidet sich beim Erkalten eine konzentrierte wäßrige Lösung ab, man kann dies durch Impfen vermeiden. Das Salz krystallisiert wasserfrei in schuppig-strahligen Aggregaten; einzeln ausgebildete Krystalle erscheinen unter dem Mikroskop als Rhomboeder. Bei einer häufig senkrecht zur Achse des Mikroskops liegenden Rhombenfläche beträgt der Winkel etwa 73°, die Auslöschung liegt parallel zu einer der Seiten; andere verkantete Flächen löschen schief sowohl zu den Seiten als auch zu den Diagonalen aus.

Das Salz schmilzt bei 262—264° unter starker Gasentwicklung; beim Veraschen bläht es sich ähnlich dem Natronsalz sehr stark auf.

0,2151 g gaben 0,2139 CO_2 und 0,0619 H_2O.
0,2171 g „ 0,1832 $BaSO_4$.
0,2222 g „ 0,0743 K_2SO_4.

	Ber. für $C_6H_7SO_7K$	Gef.
C	27,48	27,12
H	2,67	3,22
S	12,21	11,59
K	14,89	15,02

Versuche, Glyoxal-Ammoniumbisulfit in analoger Weise mit Malonsäure zu kondensieren, waren vergeblich.

Die sauren Alkalisalze der Lactonsulfonadipinsäure

Digitized by Google

geben mit keinem der häufigeren Metallsalze schwerlösliche Niederschläge. Als die Lösungen von 0,93 g (3 mg-Mol.) Natronsalz und 1,4 g (3,7 mg-Mol.) Bleiacetat in heißem 70prozentigem Alkohol gemischt wurden, schied sich ein Blei-Natriumsalz als nicht krystallisierender Sirup aus. Das Salz löste sich, einmal abgeschieden, erst auf Zusatz von Essigsäure in Wasser; die mit Schwefelwasserstoff von Blei befreite Lösung hinterließ beim Eindampfen das unveränderte Natronsalz, welches durch Krystallform, Löslichkeit und Schmelzpunkt identifiziert wurde. Die freie Säure war also auf diesem Wege nicht zu erhalten.

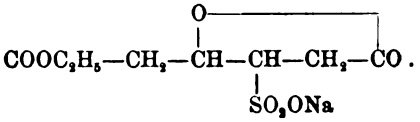
Die *zweibasischen Salze,* erhalten durch Neutralisieren der sauren Salze mit sehr verdünntem Alkali in der Kälte, hinterbleiben beim Eindampfen als in Wasser leicht, in Alhohol kaum lösliche Lacke, die auf keine Weise zur Krystallisation gebracht werden konnten. Dargestellt wurden das Dinatrium-, das Kali-Natron- und das Kalium-Ammoniumsalz. Die konzentrierten Lösungen gaben mit Salzen der Erdalkalien und Schwermetalle keine Fällungen.

Die durch Neutralisieren in der Wärme bereiteten *dreibasischen Salze* der Oxysulfonadipinsäure verhielten sich ebenso; das Trinatriumsalz wurde zwar bei Erhitzen auf 105° vollständig krystallinisch, ließ sich aber nicht umkrystallisieren, sondern hinterblieb beim Eindunsten wieder als Sirup, der erst über 100° krystallisierte.

Durch Schwermetallsalze wurde die wäßrige Lösung nicht gefällt. Beim Mischen der Lösungen des Trinatriumsalzes und von überschüssigem Bleiacetat in heißem 60prozentigem Alkohol schied sich ein gummiartiges Blei-Natriumsalz aus, das in der Kälte erhärtete, aber nicht krystallisierte. Das Salz löste sich erst auf Zusatz von Essigsäure in Wasser, die durch Schwefelwasserstoff von Blei befreite Lösung hinterließ beim Verdampfen wieder das saure Natriumsalz der Lactonadipinsulfonsäure.

Digitized by Google

Natronsalz des Lactons der β-Oxyadipinäthylester-β_1-sulfonsäure,



1,03 g krystallwasserhaltiges Monatriumsalz der Lactonsulfonsäure werden mit 30 ccm 95prozentigen Alkohols und einem Tropfen konz. Salzsäure 10 Minuten gekocht, die Lösung durch ein Filter abgegossen, der Rückstand nochmals mit derselben Menge Alkohol und Salzsäure gekocht und diese Behandlung, falls noch ein Rückstand bleibt, ein drittes und viertes Mal wiederholt. Die vereinigten Lösungen werden auf 20—30 ccm eingedampft und scheiden dann beim Erkalten das Estersalz als filzige Krystallmasse aus, welche die ganze Lösung zum Gestehen bringt. Das Salz wird abgesaugt und aus Alkohol umkrystallisiert. Aus den Mutterlaugen läßt sich durch Einengen und Zusatz von viel Äther noch weiteres Estersalz gewinnen. Bei vollständigem Eindunsten hinterbleibt schließlich ein gelbliches Öl. Die Ausbeuten an reinem Estersalz betrugen 0,49—0,56, im Mittel 0,525 g oder 54 Proz. der berechneten.

Da das Salz zur Bildung übersättigter Lösungen neigt und langsam krystallisiert, fügt man zweckmäßig Impfkrystalle hinzu und läßt der Krystallisation Zeit. Bei Anwendung von absolutem Alkohol fielen die Ausbeuten etwas geringer aus.

Das Salz krystallisiert in langen verfilzten Nadeln, die das polarisierte Licht parallel zur Längserstreckung, der Richtung größter optischer Elastizität auslöschen. Die Krystalle enthalten 1 Mol. Wasser, welches bei 110 bis 115° entweicht. Sie lösen sich sehr leicht in Wasser, ziemlich schwer in Alkohol und gar nicht in Äther. Sie schmelzen unter Gasentwicklung bei 145—147°, bei sehr langsamem Erhitzen tritt keine vollständige Verflüssigung ein und der festbleibende Teil schmilzt dann noch nicht

Digitized by Google

bei 160°. Beim Veraschen bläht sich das Salz wie alle übrigen Derivate der Säure stark auf.

I. 0,1875 g, wasserhaltig, verloren bei 110—115° 0,0119 H_2O.
II. 0,1974 g, „ , „ „ 110—115° 0,0129 H_2O.
III. 0,5239 g, „ , „ „ 110—115° 0,0338 H_2O.

	Ber. für $C_8H_{11}SO_7Na + H_2O$	Gef. I	II	III
H_2O	6,16	6,35	6,54	6,45

I. 0,1879 g, wasserfrei, gaben 0,2402 CO_2 und 0,0720 H_2O.
II. 0,2169 g, „ , „ 0,2726 CO_2 „ 0,0877 H_2O.
III. 0,2061 g, „ , „ 0,2589 CO_2 „ 0,0835 H_2O.
IV. 0,2244 g, „ , „ 0,2847 CO_2 „ 0,0915 H_2O.
V. 0,1845 g, „ , „ 0,1622 $BaSO_4$.
VI. 0,1756 g, „ , „ 0,0482 Na_2SO_4.

	Ber. für $C_8H_{11}SO_7Na$	Gef. I	II	III	IV	V	VI
C	35,04	34,86	34,28	34,26	34,60	—	—.
H	4,05	4,29	4,52	4,53	4,56	—	—
S	11,68	—	—	—	—	12,07	—
Na	8,39	—	—	—	—	—	8,90

Beim Erhitzen des Estersalzes mit Wasser und wenig Salzsäure trat Verseifung ein, die Lösung hinterließ beim Verdampfen das Natronsalz der Lactonsulfonsäure, welches durch Krystallform, optische Eigenschaften, den bei 270—272° gefundenen Schmelzpunkt und die Analyse identifiziert wurde.

0,2261 g, bei 110° getrocknet, gaben 0,0640 Na_2SO_4; entsprechend 9,18 Proz. Na; ber. für $C_6H_7SO_7Na$ 9,35 Proz.

Nebenprodukte, welche bei der Darstellung des Lactons der Oxysulfonadipinsäure entstehen.

Die alkoholische, von dem Natronsalz der Adipinlactonsulfonsäure abgesaugte Lösung hinterläßt beim Verdampfen auf dem Wasserbad einen zähen Sirup, 6 bis 9 g, im Mittel 7,5 g, aus 20,8 g Malonsäure. Man löst diesen in 20 ccm warmen absoluten Alkokols, fügt nach dem Erkalten etwa das gleiche Volum Äther langsam unter Umschütteln hinzu und läßt 24 Stunden stehen. Dabei scheidet sich eine teils krystallinische, teils gela-

Digitized by Google

tinöse Substanz, meist in nur geringer Menge, ab, von der sich die Lösung leicht abgießen läßt. In einigen Fällen fiel der Niederschlag auch schlammig oder die Lösung gestand teilweise zu einer Gallerte, von der sie sich nur schwer trennen ließ. Zuweilen blieb die Lösung auch völlig klar. Vermutlich ist ein wechselnder Wassergehalt des Sirups die Ursache dieser Erscheinungen; man tut deshalb gut, nicht allzu lange zu erhitzen. Die klare alkoholisch-ätherische Lösung wird auf dem Wasserbade verdampft, der zurückbleibende hellgelb bis ziemlich dunkelbraun gefärbte Sirup, 3 bis 6 g, in wäßriger Lösung mit Blutkohle entfärbt und die Lösung wieder verdampft, wobei zu langes Erhitzen zu vermeiden ist, da sich die Substanz sonst wieder bräunt. Der stark saure Sirup ist jedenfalls noch ein Gemenge verschiedener Substanzen; zur Neutralisation verbraucht er in der Wärme mehr Alkali als in der Kälte; er reduziert saure und alkalische Permanganatlösung bei Zimmertemperatur; die Alkalisalze bilden farblose Lacke.

Kupfersulfat und Bleiacetat erzeugen schon in der sauren Lösung amorphe Fällungen in geringer Menge; auf Zusatz von Silbernitrat zu der konz. sauren Lösung fällt ein amorphes Silbersalz, dessen Gewicht etwa 85 Proz. des verwendeten Sirups ausmacht. Das Salz ist in Wasser ziemlich leicht löslich, es verträgt kurzes Aufkochen, schwärzt sich aber bei längerem Erhitzen und beim Stehen, namentlich in feuchtem Zustande, schon bei Zimmertemperatur. In absolutem Alkohol ist es unlöslich, löst sich aber in 50 prozentigem noch auf. In einem zur Analyse geeigneten Zustand war das Salz nicht zu erhalten. Ebensowenig gelang die Darstellung eines Phenylhydrazides.

Schließlich wurde zur Analyse ein *Barytsalz* verwendet, welches bei wiederholtem Umfällen seinen Bariumgehalt nicht änderte und bei einer neuen Darstellung annähernd denselben Gehalt aufwies.

Die mit Barytwasser neutralisierte Lösung des Sirups

Digitized by Google

wird von einem meist unbedeutenden Niederschlage getrennt, zum dünnen Sirup verdampft und dann unter Umrühren in viel 95prozentigen Alkohol eingegossen. Das ausgeschiedene Bariumsalz wird, falls es noch klebrig ist, nochmals mit Alkohol verrieben. Zur Reinigung wird es wieder in wenig Wasser gelöst und die nötigenfalls filtrierte Lösung mit Alkohol gefällt. Das Gewicht des lufttrocknen Salzes beträgt etwas mehr als das des verwendeten Sirups. Das Salz schmilzt unter Zersetzung bei 280—300°; bei 150° verliert es 6—14 Proz. Wasser und ist dann sehr hygroskopisch, was bei den Analysen zu beachten ist. Die bei 150° getrocknete Substanz verliert bei 180° nochmals Wasser unter Annahme konstanten Gewichts, doch tritt bei dieser Temperatur bereits tiefergreifende Veränderung ein, da sich der Rückstand nicht mehr klar in Wasser löst. Zur Analyse wurde die Substanz bei 150° getrocknet; sie enthielt stets etwas Natrium, dessen Sulfat nach dem Veraschen mit Schwefelsäure aus dem Bariumsulfat mit Wasser ausgezogen und gewogen wurde. Das gefundene Natrium entspricht fast genau der dreifachen Menge Barium.

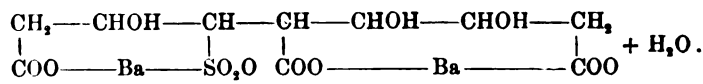
Für die Analysen I—V wurde ein Präparat verwendet, welches bei der Umfällung seinen Bariumgehalt nicht mehr geändert hatte, für die Analysen VI und VII ein Präparat von einer neuen Darstellung.

I. 0,2193 g gaben 0,1552 CO_2 und 0,0456 H_2O.
II. 0,2274 g „ 0,1604 CO_2 „ 0,0470 H_2O.
III. 0,2012 g „ 0,0764 $BaSO_4$.
IV. 0,2279 g „ 0,0805 $BaSO_4$.
V. 0,2023 g „ 0,1377 $BaSO_4$ und 0,0043 Na_2SO_4.
VI. 0,1781 g „ 0,1229 $BaSO_4$ „ 0,0066 Na_2SO_4.
VII. 0,2044 g verloren bei 180° 0,0173 H_2O.

	Ber. für	Gef.						
	$C_{10}H_{14}SO_{12}Ba_2$	I	II	III	IV	V	VI	VII
C	18,49	19,30	19,24	—	—	—	—	—
H	2,17	2,33	2,31	—	—	—	—	—
S	4,94	—	—	5,21	4,85	—	—	—
Ba	42,35	—	—	—	—	40,06	40,62	—
Na	—	—	—	—	—	0,69	1,20	—
$3H_2O$	8,32	—	—	—	—	—	—	8,46

Digitized by Google

Wenn die Formel



richtig ist, so müßten bei 180° 2 Mol. Konstitutionswasser fortgegangen sein.

Darstellung der Muconsäure.

I. *Aus Adipinlactonsulfonsäure.* Das wasserhaltige Natriumsalz der Säure wird mit der anderthalbfachen Menge Natronhydrat oder der doppelten Menge Kalihydrat und wenig Wasser im Nickeltiegel 4 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Die Schmelze kann ziemlich dünnflüssig gehalten werden, doch ist größere Konzentration nicht nachteilig. Kürzeres Erhitzen beeinträchtigt die Ausbeute, längeres, bis zu 8 Stunden, verändert sie nicht. Die Schmelze wird in heißem Wasser (10—12 Tle. auf 1 Tl. Natronsalz) gelöst und die Lösung mit konz. Salzsäure übersättigt. Die sehr schwer lösliche Muconsäure scheidet sich bereits in der Hitze größtenteils aus; falls sie gefärbt ist, kann man sie durch Kochen der ammoniakalischen Lösung mit Tierkohle und Fällen mit Salzsäure fast verlustlos reinigen. Das Filtrat von der Muconsäure wird zur Trockne verdampft und der Rückstand mit Äther erschöpft. Beim Verdunsten des Äthers hinterbleibt fast reine Bernsteinsäure. Sie wurde durch Löslichkeit, Krystallform und sonstige Eigenschaften identifiziert. Das Rohprodukt schmolz bei 180—181°, das aus wenig Wasser umkrystallisierte bei 183—184°, mit der gleichen Menge Bernsteinsäure gemischt, bei derselben Temperatur.

Die Ausbeuten an Muconsäure betrugen im Mittel aus wenig voneinander abweichenden Versuchen 29,5 Proz., die an Bernsteinsäure 60,9 Proz., zusammen also etwa 90 Proz. der berechneten.

Die Muconsäure löste sich in etwa 5000 Tln. kalten

Digitized by Google

Wassers, in Übereinstimmung mit den Angaben Rupes.[1]) Auch in heißem war sie schwer löslich und schied sich daraus als feines Krystallpulver ab. Die einzelnen Krystalle stellen sehr kleine Prismen dar, die unter einem Winkel von etwa 58° abgeschnitten sind. Die Auslöschung liegt parallel und senkrecht zur Basis. Vielfach treten gypsartige Zwillinge nach einer Prismenfläche auf. Meistens beobachtet man unter Winkeln von etwa 65° moosartig verzweigte Nadeln, die parallel zur Längsrichtung auslöschen und deren Kanten sägeartig gezackt sind. Offenbar liegen hier Oszillationszwillinge nach der Basis vor.

1 Tl. der Säure löste sich in etwa 100 Tln. kalten absoluten Alkohols, auch in Äther war sie leichter löslich als in Wasser. Sie schmolz unter Zersetzung bei 301—305°. Rupe gibt an, daß sie bei 260° noch nicht schmilzt, Doebner[2]) fand den Schmelzp. 292°.

Sodaalkalische Permanganatlösung wurde in der Kälte sofort reduziert.

I. 0,2056 g gaben 0,3788 CO_2 und 0,0780 H_2O.
II. 0,2023 g „ 0,3737 CO_2 „ 0,0798 H_2O.

	Ber. für $C_6H_6O_4$	Gef. I	II
C	50,70	50,25	50,38
H	4,23	4,24	4,41

Zur weiteren Identifizierung wurde der *Methylester* dargestellt. 0,35 g der Säure wurden mit 1,05 g Phosphorpentachlorid gemischt. Nach erfolgter Verflüssigung wurde das Gemisch mit wasserfreiem Methylalkohol übergossen, aus dem sich der Ester beim Erkalten in weißen, seidenglänzenden Nadeln ausschied. Zur Reinigung wurde er aus 95prozentigem Alkohol umkrystallisiert. Die Ausbeute betrug 0,42 g, entsprach also der berechneten. Der Schmelzpunkt lag bei 157°; Rupe gibt 154°, Doebner 158° an.

[1]) Diese Annalen **256**, 24 (1890).
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 1147 (1902).

Digitized by Google

Alle Versuche, die Ausbeute an Muconsäure auf Kosten der Bernsteinsäure zu verbessern, waren vergeblich. Wurde die Alkalischmelze bei 80° durchgeführt, so blieb die Lactonsulfonsäure unverändert, bei 185 bis 190° entstand überhaupt keine Muconsäure, sondern nur Bernsteinsäure und sirupförmige Nebenprodukte. Konz. Kaliumcarbonatlösung wirkte bei Wasserbadtemperatur nicht ein, ebensowenig kochendes wasserhaltiges Pyridin. Die Schmelze mit Natronkalk gab dieselben Ausbeuten, wie Natron allein.

II. *Muconsäure aus dem Bariumsalz*, $C_{10}H_{14}SO_{13}Ba_2$. 1 Tl. des Bariumsalzes wird mit $1^1/_2$ Tln. Natronhydrat oder 2 Tln. Kalihydrat und wenig Wasser auf dem Wasserbade erhitzt. Da die Spaltung viel schwieriger vor sich geht als die der Lactonadipinsulfonsäure, muß man die Schmelze so konzentriert halten, daß sie einen ziemlich dicken Brei bildet, und das Erhitzen 8 Stunden fortsetzen. Dann löst man die Schmelze in etwa 15 Tln. siedenden Wassers und übersättigt, ohne das ungelöste Bariumsulfit abzufiltrieren, mit konz. Salzsäure.

Die Ausbeute an Muconsäure betrug im Mittel aus fast übereinstimmenden Versuchen 8,2 Proz. des bei 150° getrockneten Bariumsalzes oder 38 Proz. der berechneten.

Das zur Trockne verdampfte Filtrat gibt an Äther keine Bernsteinsäure ab. Neben Spuren von Muconsäure gehen nur langsam geringe Mengen einer sirupförmigen Säure in Lösung, während der Rückstand hartnäckig organische Substanz festhält.

Begreiflicherweise liefert auch die sirupförmige Säure, aus der das Bariumsalz dargestellt wird, in der Alkalischmelze Muconsäure. Aus 1 g Rohsirup wurden 0,07 g gewonnen. Als Nebenprodukt entsteht auch hier keine Bernsteinsäure, sondern nur die in Äther fast unlösliche sirupförmige Säure.

III. *Muconsäure aus Malonsäure und Glyoxal-Natriumbisulfit.* Um die Muconsäure ohne Isolierung der Zwischenprodukte darzustellen, kocht man 20,8 g Malonsäure

Digitized by Google

(2 Mol.) und 35,5 g Glyoxal-Natriumbisulfit ($1^1/_4$ Mol.) mit 150 ccm Wasser eine Stunde unter Rückfluß, dampft in einer recht geräumigen Schale auf dem Wasserbade zum dicken Sirup ein und erhitzt den Rückstand im Trockenschrank auf 140—160°. Die Masse bläht sich dabei stark auf, der immer zäher werdende Schaum wird von Zeit zu Zeit zusammengedrückt. Man erhitzt, bis die Gasentwicklung fast ganz nachgelassen hat, am besten nicht erheblich über 150°, da die Masse sich sonst leicht bräunt. Beim Erkalten erstarrt die Schmelze zu einer spröden, bimssteinartigen Masse, die an der Luft zu einem Sirup zerfließt.

Man bringt sie am besten trocken in einen Nickeltiegel, wobei man die schaumigen Stücke durch Befeuchten mit etwas Wasser zum Zusammenfallen bringt. Den Rest spült man mit möglichst wenig Wasser in den Tiegel. Dann bringt man 40 g Kalihydrat oder 30 g Natronhydrat hinzu unter mäßiger Kühlung, damit kein Aufkochen stattfindet, und erhitzt 8 Stunden unter gelegentlichem Umrühren auf dem Wasserbade. Die Schmelze soll so dickflüssig sein, daß ein Glasstab darin steht, aber noch gut rührbar sein. Nun löst man in 250 ccm siedenden Wassers und übersättigt vorsichtig, damit kein Überkochen stattfindet, mit konz. Salzsäure. Die nach dem Erkalten abgesaugte Muconsäure ist meist schwach bräunlich gefärbt, man entfärbt sie in ammoniakalischer Lösung mit Blutkohle und fällt mit Salzsäure.

Aus dem eingedampften Filtrat von der Muconsäure lassen sich noch etwa 13 Proz. der Malonsäure an Bernsteinsäure durch Ausziehen mit Äther gewinnen. Das zurückbleibende Chlorkalium enthält noch erhebliche Menge einer in Äther kaum löslichen sirupförmigen Säure.

Die Ausbeute an Muconsäure beträgt 3,52—3,53 g, entsprechend 16,95 Proz. der Malonsäure oder 24,8 Proz. der berechneten.

Bei Anwendung von 2 Mol. Malonsäure und 1 Mol. Glyoxal-Natriumbisulfit fielen die Ausbeuten etwas geringer

Digitized by Google

aus; sie betrugen im Mittel 14,6 Proz. der Malonsäure oder 21,3 Proz. der berechneten. Sie stiegen auf 16,2 Proz. der Malonsäure, wenn bei Anwendung äquivalenter Mengen nur 2,08—5,2 g Malonsäure auf einmal verarbeitet wurden.

Dagegen wurden aus 2,08 g Malonsäure (2 Mol.) und 5,68 g Glyoxal-Natriumbisulfit (2 Mol.) 0,43 g Muconsäure, entsprechend 20,7 Proz. der Malonsäure oder 30,3 Proz. der berechneten Ausbeute, erhalten. Einen erheblichen wirtschaftlichen Vorteil dürfte die Anwendung eines so großen Überschusses von Glyoxal nicht mehr bieten.

Glyoxal-Kaliumbisulfit gab dieselben Ausbeuten wie die Natriumverbindung, dagegen bildete sich bei Anwendung von Glyoxal-Ammoniumbisulfit keine Muconsäure. Wie oben erwähnt, konnte ja auch ein Ammonsalz der Lactonadipinsulfonsäure nicht dargestellt werden.

Wurde die eingedampfte Lösung von Malonsäure und Glyoxal-Natriumbisulfit nicht auf 150° erhitzt, so betrug die Ausbeute an Muconsäure nur 6—8 Proz. der berechneten; wurde statt des trocknen Erhitzens mit Eisessig gekocht, so wurde sie auf etwa die Hälfte (10—12 Proz.) herabgedrückt.

Als bei der Kalischmelze die wäßrige Lauge durch eine 50prozentige Lösung von Kali in Glyzerin ersetzt wurde, betrug die Ausbeute 13 Proz. der theoretischen.

Von einigem Interesse sind noch die folgenden Versuche:

1. *Saures* Natriummalonat gab dieselben Ausbeuten wie freie Malonsäure.

2. Als die Lösung von *neutralem* Natriummalonat und Glyoxal-Natriumbisulfit auf dem Wasserbade verdampft wurde, konnte in dem Sirup kein Glyoxal mehr nachgewiesen werden. Bei der Kalischmelze entstand keine Muconsäure, auch nicht, wenn die mit Salzsäure übersättigte Lösung der Schmelze eingedampft und auf 160° erhitzt wurde.

3. Dagegen wurden 8,5 Proz. der theoretischen Ausbeute gewonnen, wenn die eingedampfte Lösung von

Digitized by Google

neutralem Natriummalonat und Glyoxal-Natriumbisulfit auf 160° erhitzt und dann mit Kali verschmolzen wurde.

4. Auch wenn der Eindampfrückstand vor dem Erhitzen auf 160° nochmals mit überschüssiger Salzsäure verdampft wurde, wobei er völlig farblos blieb, ergab er dieselbe Ausbeute.

5. Ebenso wurden 13,5 Proz. der theoretischen Ausbeute gewonnen, wenn statt des neutralen Malonats freie Malonsäure zur Verwendung kam und übrigens wie bei 4. verfahren wurde.

6. Wurde die Lösung von freier Malonsäure und Glyoxal-Natriumbisulfit eine Stunde für sich und dann noch 2 Stunden mit überschüssiger Salzsäure gekocht, so blieb sie völlig farblos, gab aber in der Kalischmelze keine Muconsäure.

7. Erhitzte man dagegen Malonsäure und Glyoxal-Natriumbisulfit von vornherein mit Salzsäure, so trat Braunfärbung auf, die beim Eindampfen immer dunkler wurde. Auch aus freiem Glyoxal und Malonsäure entstanden nur braune Sirupe, die keine Muconsäure lieferten.

Aus diesen Versuchen geht hervor, daß Glyoxal-Natriumbisulfit sich nicht nur mit Malonsäure, sondern auch mit saurem und sogar mit neutralem Natriummalonat in siedender wäßriger Lösung kondensiert. Im letzten Falle ist aber zur Bildung der Verbindungen, welche in der Kalischmelze Muconsäure liefern, trocknes Erhitzen auf 150° (oder wohl auch Kochen mit Eisessig) unbedingt erforderlich und auch in den beiden ersten Fällen wird die Ausbeute an Muconsäure dadurch erheblich vergrößert.

Die Kondensation von freiem Glyoxal mit Malonsäure führt dagegen zu ganz anderen Stoffen von wenig erfreulichen Eigenschaften.

(Geschlossen den 17. November 1912.)

Digitized by Google

Digitized by Google

Über einige Reduktionsprodukte der Ellagsäure;

von *M. Nierenstein* und *F. W. Rixon.*

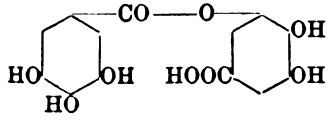
[Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Bristol.]

(Eingelaufen am 9. Oktober 1912.)

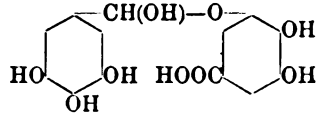
Während sich die Digallussäure (I) leicht zu Leukodigallussäure (II) reduzieren läßt[1]), haben Reduktionsversuche bei der Ellagsäure (III) nur zur Bildung von Pentaoxybiphenylmethylolid (V) geführt.[2]) Es ist uns nun gelungen bei Einhaltung von verschiedenen Temperaturen die Ellagsäure auf *elektrolytischem* Wege in alkalischer Lösung zu folgenden Produkten zu reduzieren.

	Temperatur:
1. Leukoellagsäure (IV)	Laboratoriumstemperatur
2. Pentaoxybiphenylmethylolid (V)	70°
3. 2,3,4,2′,3′,4′-Hexaoxydiphenyl (VI)[3])	110°

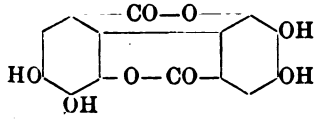
I



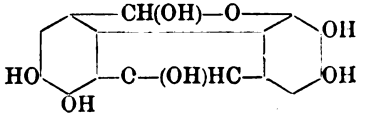
II



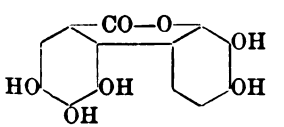
III



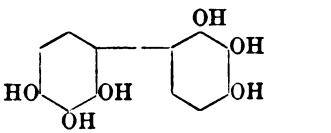
IV



V



VI



[1]) Nierenstein, diese Annalen **388**, 231 (1912).

[2]) Nierenstein, Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 1649 (1908); **43**, 2016 (1910); diese Annalen **386**, 321 (1912).

[3]) Zur Bezifferung vgl. C. Liebermann, Ber. d. d. chem. Ges. **45**, 1218 (1912).

Digitized by Google

Zum Unterschied von Biphenylmethylolid,

$$\begin{matrix} C_6H_4.CO \\ | \quad | \\ C_6H_4.O \end{matrix},$$

das sich schon in der Kälte unter Öffnung des Lactonringes in Alkali löst[1]), findet also bei der Ellagsäure, dem Tetraoxydibiphenylmethylolid, die Öffnung der Lactonringe erst bei höherer Temperatur (70—110°) statt. So haben auch A. G. Perkin und Nierenstein[2]) bei der Alkalischmelze der Ellagsäure hauptsächlich Pentaoxybiphenylmethylolid erhalten.

Von besonderem Interesse ist die Tatsache, daß die Leukoellagsäure *farblos* ist und *kein tinktorelles* Vermögen besitzt, während bekanntlich die Ellagsäure, die als „Alizaringelb in Paste" in den Handel kommt, ein ausgesprochener Farbstoff ist.[3]) Allem Anschein nach fungieren in der Ellagsäure in anormaler Weise[4]) die Gruppen —CO—O— als Chromophore, worauf der eine von uns schon früher hingewiesen hat.[5]) Hierfür spricht auch das erwähnte Verhalten der Leukoellagsäure. Es erinnert dieses an die Digallussäure, die bei der Reduktion zur Leukodigallussäure ihre *tannoiden* Eigenschaften verliert[6]), was vielleicht auf einen genetischen Zusammenhang zwischen dem anormalen Chromophor und dem Tannophor[7]) —CO—O— schließen läßt.

Ähnlich der Leukodigallussäure[8]) läßt sich auch die von uns aus der Leukoellagsäure gewonnene *Leukoellagdicarbonsäure* (VII),

---

[1]) Graebe und Schestakow, diese Annalen **284**, 319 (1895).

[2]) Journ. chem. Soc. **87**, 1420 (1905).

[3]) Bezüglich der Farbe der Ellagsäure vgl. Graebe, Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 212 (1903) und Perkin u. Nierenstein, a. a. O.

[4]) Nierenstein, Chem.-Ztg. **30**, 1101 (1906).

[5]) Nierenstein, Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 78 (1908).

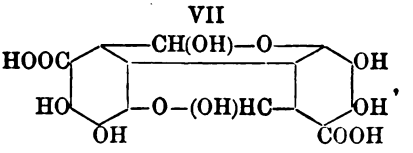
[6]) Nierenstein, diese Annalen **388**, 223 (1912).

[7]) Nierenstein, Ber. d. d. chem. Ges. **44**, 838 (1911).

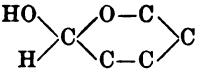
[8]) Nierenstein, diese Annalen **388**, 236 (1912).

Digitized by Google

VII



in ihre *optisch-aktiven* Komponenten spalten. Sie liefert neben den d-, l- und dl-Verbindungen auch eine *Meso-säure*, was bei ihrem symmetrischen Bau zu erwarten war. Die Spaltung dieser Säure ist insofern von Interesse, als sich der asymmetrische Kohlenstoff in dem *sauerstoff*haltigen heterocyclischen Ring



befindet. Sie erinnert in ihrem Hauptwesen an die Spaltung der Transhexahydrophthalsäure durch A. Werner und Conrad.[1])

Experimenteller Teil.

Für die elektrolytische Reduktion haben wir Quecksilberkathoden und Nickelanoden, die durch eine poröse Tonzelle getrennt waren, verwandt. Die Stromstärke betrug $K_{D100} = 2{,}5$ Amp., doch fiel diese, da sich während der Elektrolyse Natriumamalgam bildete. Die Ellagsäure war zum Teil in 4n-Natronlauge gelöst, zum Teil darin suspendiert und die Elektrolyse wurde so lange fortgesetzt, bis beim Ansäuern der filtrierten Lösung kein Niederschlag entstand. Die Elektrolyse bei 110° wurde dagegen in konz. Natronlauge ausgeführt. Die angesäuerten Lösungen wurden mit viel Äther ausgezogen und die Ätherrückstände wie unten weiter verarbeitet.

I. Leukoellagsäure (Formel IV).

Der bei Laboratoriumstemperatur erhaltene Ätherrückstand krystallisiert aus Wasser unter Zusatz von Tierkohle in kleinen scharfen Nadeln, die bei 294—296°

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 3046 (1899).

Digitized by Google

unter Zesetzung schmelzen. Die Leukoellagsäure löst sich in Alkohol, Methylalkohol und Eisessig, dagegen nicht in Chloroform, Benzol, Toluol, Tetrachlorkohlenstoff und Petroläther. Ausbeute etwa 90 Proz. der Theorie. Mit Eisenchlorid gibt sie eine braungrüne Lösung, die sich bald schwarz färbt. In Alkali löst sie sich mit tiefroter Farbe, besonders beim Schütteln mit Luft. Sie reduziert Silbernitrat in der Kälte. Wie schon erwähnt, zieht sie, zum Unterschied von der Ellagsäure, nicht auf gebeizte Baumwolle.

0,1978 g, bei 160° getrocknet, gaben 0,3989 CO_2 u. 0,0686 H_2O.

	Ber. für $C_{14}H_{10}O_8$	Gef.
C	54,90	55,11
H	3,26	3,85

Hexaacetylleukoellagsäure, $C_{14}H_4O_8(CO.CH_3)_6$.

0,8 g der Säure, in 50 ccm Pyridin gelöst, werden mit 8 g Acetylchlorid unter Eiskühlung versetzt und das Reaktionsgemisch über Nacht stehen gelassen. Hierauf wird mit Alkohol gefällt und aus Alkohol umkrystallisiert. Kleine Würfel, die bei 272—275° unter Zersetzung schmelzen.

0,1945 g gaben 0,3968 CO_2 und 0,0552 H_2O.

	Ber für $C_{26}H_{22}O_{14}$	Gef.
C	55,91	55,64
H	3,94	3,17

Hexabenzoylleukoellagsäure, $C_{14}H_4O_8(CO.C_6H_5)_6$.

Die Benzoylierung wurde unter Anwendungen derselben Gewichtsmengen und genau wie die Acetylierung ausgeführt. Kleine Nadeln aus Eisessig, die bei 300 bis 305° unter Zersetzung schmelzen. Dieser Schmelzpunkt ist nicht zuverlässig.

0,1408 g gaben 0,3774 CO_2 und 0,0464 H_2O.

	Ber. für $C_{56}H_{34}O_{14}$	Gef.
C	72,26	73,11
H	3,66	3,66

Digitized by Google

Oxydation der Leukoellagsäure zu Ellagsäure.

2 g Leukoellagsäure, in 200 ccm Wasser gelöst, werden mit 75 ccm Wasserstoffsuperoxyd (3 Proz.) 2 bis 3 Stunden gekocht, wobei sich die Lösung rot färbt und sich die Ellagsäure abscheidet. Sie wird aus Pyridin umkrystallisiert, für die Analyse mit Alkohol gewaschen und längere Zeit bei 200° getrocknet.

0,1740 g gaben 0,3544 CO_2 und 0,0266 H_2O.

	Ber. für $C_{14}H_6O_8$	Gef.
C	55,62	55,54
H	1,98	1,66

Die Ellagsäure ließ sich mit Essigsäureanhydrid und konz. Schwefelsäure zur *Tetraacetylellagsäure*, $C_{14}H_2O_8$-$(CO.CH_3)_4$, acetylieren, die nach der Krystallisation aus Alkohol bei 343—346° schmolz, übereinstimmend mit den Angaben von Perkin und Nierenstein[1]) für das Acetylderivat der synthetischen Ellagsäure.

Leukoellagdicarbonsäure (Formel VII).

Die Einführung der Carboxylgruppen in die Leukoellagsäure war mit großen Schwierigkeiten verbunden und sie gelingt erst beim Erhitzen mittelst Tetrachlorkohlenstoff und Alkali, was vielleicht auf dem Hydroxylreichtum der Leukoellagsäure beruht. 5 g Leukoellagsäure, 17 g Tetrachlorkohlenstoff und 10 g Kaliumhydroxyd, in 75 ccm Wasser gelöst, werden auf dem Drahtnetz 6 Stunden gekocht. Läßt man das Reaktionsgemisch über Nacht stehen, so scheidet sich die Säure in Form des Kaliumsalzes ab. Es zeichnet sich durch seine große Krystallisationsfähigkeit aus. Eine einmalige Umkrystallisation aus Wasser liefert schöne, einige Zentimeter lange Rhomboeder. Man gewinnt die Säure durch Auflösen des Salzes in Wasser (je 1 g Säure in 25 ccm Wasser), Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure und Ausschütteln mit Essigester (30 ccm). Die Säure krystallisiert aus

[1]) Journ. chem. Soc. 87, 1416 (1905).

Digitized by Google

Essigester und Benzol (1:1) in kleinen, zu Warzen verwachsenen Nadeln, die bei 123—124° unter starker Zersetzung und Gasentwicklung schmelzen. Löslich in Alkohol, Methylalkohol und Essigester, dagegen nicht in Benzol, Toluol usw. Mit Eisenchlorid gibt sie dieselben Färbungen wie die Leukoellagsäure.

0,1508 g gaben 0,2830 CO_2 und 0,0452 H_2O.

	Ber. für $C_{16}H_{10}O_{12}$	Gef.
C	48,73	48,82
H	2,54	3,20

Beim Behandeln der Säure mit mit Kohlensäure gesättigten Carbonaten haben wir schön krystallisierende *Kalium-* und *Lithium*salze erhalten, dagegen ist es nicht gelungen das *Natrium*salz krystallisiert zu gewinnen.

0,3826 g gaben 0,1478 K_2SO_4.
0,5246 g „ 0,1668 Li_2SO_4.

	Ber. für $C_{16}H_8O_{12}K_2$	Ber. für $C_{16}H_8O_{12}Li_2$	Gef.
K	16,59	—	17,43
Li	—	3,44	4,02

Spaltung der racemischen Leukoellagdicarbonsäure.

14 g der Säure werden in 200 ccm Essigester gelöst und mit 15 g Strychnin auf dem Wasserbad erwärmt, hierauf wird filtriert und auf 100 ccm eingeengt. Wir erhielten die ersten zwei Fraktionen nach siebentägigem Stehen, die anderen drei Fraktionen folgten in 14, 15 und 25 Tagen.

Polariskopische Untersuchung der freien Säure im 4 dm-Rohr bei 17° im Natriumlicht. Jede Fraktion in 100 ccm absolutem Alkohol gelöst:

Fraktion I:	0,7916 g	drehten 0,27°	nach rechts.	$[\alpha]_D^{17}$	= + 8,7°.
„ II:	3,7962 g	„ 1,99°	„ „ .	$[\alpha]_D^{17}$	= + 13,1°.
„ III:	2,9600 g	„ 0,55°	„ links.	$[\alpha]_D^{17}$	= − 4,6°.
„ IV:	2,4365 g	„ 0,13°	„ „ .	$[\alpha]_D^{17}$	= − 1,3°.
„ V:	1,0900 g	„ 0,10°	„ „ .	$[\alpha]_D^{17}$	= − 2,3°.

Bei näherer Betrachtung obiger Werte kann man nur der Rotation der Fraktion II Bedeutung beilegen. Die anderen Drehungswerte sind viel zu niedrig, um auf

Digitized by Google

eine definitive Isolierung der betreffenden aktiven Säure schließen zu lassen. Jedenfalls genügen sie als Beweis dafür, daß der Leukoellagdicarbonsäure asymmetrisches Verhalten zukommt. Wir sind der Meinung, daß das erwähnte Verhalten der Säure auf der Bildung der *Mesosäure* beruht, so scheint die d-Säure langsamer in die Mesosäure überzugehen als die l-Säure. Wir erhielten z. B. aus zwei anderen Präparaten zwei d-Säuren von $[\alpha]_D^{17} = +19{,}9^0$ und $[\alpha]_D^{17} = +19{,}3^0$, während wir die l-Säure nicht fassen konnten.[1]) Der Schmelzpunkt der d-Säure liegt bei 122 bis 124°, der der l-Säure bei 127—131°, doch enthält die letztere wahrscheinlich *viel* Mesosäure, deren Schmelzpunkt bei 143—146° liegt. Die Schmelzpunktsbestimmung der l-Säure wurde bei der Fraktion III, IV und V ausgeführt.

Die *meso-Leukoellagdicarbonsäure* erhält man, wenn man 5 g der racemischen Säure in 75 ccm Wasser löst und mit 5 g Strychnin in der Wärme behandelt. Die heiß filtrierte Lösung setzt schon in kurzer Zeit das in schönen Nadeln krystallisierende Salz ab. Die freie Säure krystallisiert aus Essigester in kleinen verwachsenen Nadeln, die bei 143—146° unter Zersetzung schmelzen. Von der Racemsäure unterscheidet sich die Mesosäure durch ihren höheren Schmelzpunkt und ihre Löslichkeit in Wasser. Während sich die dl-Säure spielend leicht in der Kälte in Wasser löst, erfordert die Mesosäure mehr Lösungsmittel und längeres Erwärmen, bevor vollständige Lösung erfolgt. Die Säure ist optisch-inaktiv.

0,1596 g gaben 0,2854 CO_2 und 0,0402 H_2O.

	Ber. für $C_{16}H_{10}O_{12}$	Gef.
C	48,73	48,78
H	2,54	2,78

II. Pentaoxybiphenylmethylolid (Formel V).

Das bei 70° erhaltene Reduktionsprodukt krystallisierte nach dem Ausäthern aus Wasser in seidenartigen

[1]) Vgl. dagegen H. Scheibler, Ber. d. d. chem. Ges. **45**, 2275 (1912), der bei der β,β'-Iminobuttersäure ganz andere Erfahrungen gemacht hat.

Digitized by Google

Nädelchen, die nicht unter 360° schmolzen und in ihrem Habitus an das Pentaoxybiphenylmethylolid erinnerten. Wir haben daher das charakteristische Benzoylderivat durch Benzoylierung mittelst Benzoylchlorid in Pyridinlösung dargestellt[1]) und die Verbindung so identifiziert. Das *Pentabenzoyloxybiphenylmethylolid*, $C_{13}H_5O_7(C_7H_5O)_5$, krystallisierte in farblosen Schuppen aus Alkohol und Nitrobenzol und schmolz bei 260—161°. Ein Mischschmelzpunkt mit auf anderem Wege erhaltenem Produkt[2]) lag bei 259°.

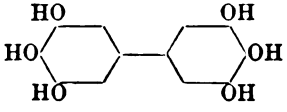
0,2086 g gaben 0,5486 CO_2 und 0,0922 H_2O.

	Ber. für $C_{46}H_{30}O_{12}$	Gef.
C	72,36	71,73
H	4,52	4,97

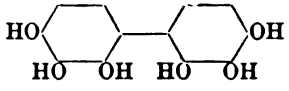
III. 2,3,4,2′,3′,4′-Hexaoxydiphenyl (Formel VI).

Vor 10 Jahren hat C. Harries[3]) bei der Oxydation des Pyrogallols in Barytlösung ein Hexaoxydiphenyl erhalten, für das er seinerzeit folgende zwei Formeln (VIII und IX) vorschlug:

VIII



IX



Von denen gab er der Formel VIII den Vorzug. Harries wies ferner darauf hin, daß das von ihm erhaltene Hexaoxydiphenyl „verschieden von demjenigen ist, welches Liebermann[4]) durch Reduktion von Coerulignon erhalten hat.“ Wie Liebermann[5]) inzwischen festgestellt, ist sein Produkt das 3,4,5,3′,4′,5′-Hexaoxy-

[1]) Perkin u. Nierenstein, Journ. chem. Soc. **87**, 1420 (1905). Nierenstein, Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 1650, 3018 (1908); **42**, 353 (1909); **43**, 2017 (1910).

[2]) Nierenstein, Ber. d. d. chem. Ges. **43**, 2017 (1910).

[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 2957 (1902).

[4]) Diese Annalen **169**, 239 (1872).

[5]) Ber. d. d. chem. Ges. **45**, 1218 (1912). Vgl. auch frühere Literatur daselbst.

Digitized by Google

diphenyl (Formel VIII), so daß dem Harriesschen Produkt Formel IX bzw. IV zukommt, was auch unsere Untersuchung vollauf bestätigt. Einen genetischen Zusammenhang zwischen seinem Hexaoxydiphenyl mit der Ellagsäure hat auch schon Harries vermutet. Er schrieb nämlich seinerzeit: „das neue Produkt ist vielleicht identisch mit der als γ-Hexaoxydiphenyl beschriebenen Verbindung, welche aus Ellagsäure von Barth und Goldschmidt[1]) gewonnen wurde."

Das bei der Reduktion bei 110° erhaltene Hexaoxydiphenyl aus Ellagsäure krystallisierte aus Wasser in schönen, weißen Nadeln. Unser Produkt schmolz bei 312—317° unter Zersetzung, während Harries für sein Produkt angibt: „über 200° färbt es sich dunkel und schmilzt ganz allmählich bei höherer Temperatur unter Zersetzung." Es beruht dieser Unterschied darauf, daß das Hexaoxydiphenyl mit einem Mol. Wasser krystallisiert, das es nach einigem Stehen über konz. Schwefelsäure verliert. Ein über konz. Schwefelsäure längere Zeit getrocknetes Präparat zeigte nämlich obiges Verhalten des Schmelzpunktes und glich in allen seinen Eigenschaften, Löslichkeit in verschiedenen Lösungsmitteln, Eisenchloridreaktion usw. dem von Harries beschriebenen Produkte.

I. 0,2072 g, 2 Tage im Exsiccator über konz. H_2SO_4 getrocknet, gaben 0,4076 CO_2 und 0,0744 H_2O.
0,2370 g verloren im Vakuum bei 130° 0,0178 H_2O.
II. 0,2192 g, bei 130° im Vakuum getrocknet, gaben 0,4879 CO_2 und 0,0756 H_2O.

	Ber. für		Gef.	
	$C_{12}H_{10}O_6 + H_2O$	$C_{12}H_{10}O_6$	I	II
C	53,73	57,60	53,78	57,21
H	4,47	4,00	4,63	4,13
H_2O	6,71	—	6,60	—

Harries findet für sein Produkt C = 57,10, 57,33, H = 4,20, so daß er das wasserfreie Produkt in Händen

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 12, 1249 (1879).

Digitized by Google

gehabt hat. Wir haben ferner auch nach Harries das *Acetylderivat* dargestellt. Es krystallisierte aus Alkohol in kleinen Täfelchen, die bei 164° schmolzen, was mit dem von Harries angegebenen Schmelzp. 162—163° gut übereinstimmt.

0,1693 g gaben 0,3572 CO_2 und 0,0677 H_2O.

	Ber. für $C_{24}H_{22}O_{12}$	Gef.
C	57,37	57,54
H	4,38	4,44

Zum Schlusse danken wir noch der Direktion der Yorkshire Dyeware and Chemical Co. Ltd. in Leeds für die uns in liebenswürdiger Weise zur Verfügung gestellte Ellagsäure.

[Mitteilungen
aus der naturwissenschaftlich-mathematischen Abteilung des chemischen Universitätslaboratoriums zu Freiburg i. Br.]

Über Disulfide mit benachbarten Doppelbindungen; über Abkömmlinge der Dithiobiurete und Thiurete;

von *Emil Fromm.*

(Nach Arbeiten von *Richard Heyder*, *Adolf Jung* und *Margret Sturm.*

(Eingelaufen am 30. September 1912.)

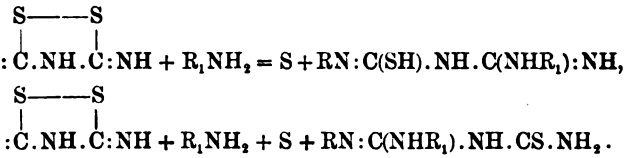
I. Einwirkung von aromatischen Aminen auf Thiurete.

Wie alle Disulfide mit benachbarten Doppelbindungen, werden auch die Thiurete durch Amine unter Abspaltung von Schwefel zerlegt.[1])

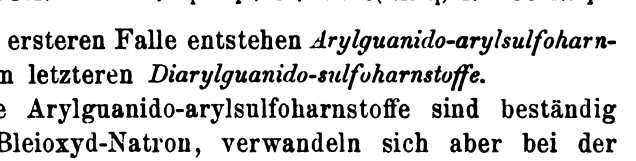
[1]) Vgl. die Arbeiten mit Vetter, Weller und Baumhauer, diese Annalen **356**, 178 (1907); **361**, 302, 319 (1908).

Digitized by Google

Die Spaltung der Thiurete kann nach den folgenden zwei Gleichungen vor sich gehen:



1) $RN:C(S{-}S).NH.C:NH + R_1NH_2 = S + RN:C(SH).NH.C(NHR_1):NH,$



2) $RN:C(S{-}S).NH.C:NH + R_1NH_2 + S + RN:C(NHR_1).NH.CS.NH_2.$

Im ersteren Falle entstehen *Arylguanido-arylsulfoharnstoffe*, im letzteren *Diarylguanido-sulfoharnstoffe.*

Die Arylguanido-arylsulfoharnstoffe sind beständig gegen Bleioxyd-Natron, verwandeln sich aber bei der Behandlung mit Benzylchlorid und Natronlauge in Arylguanido-ψ-thiobenzylarylharnstoffe:

$$RNH.CS.NH.C(:NH).NHR_1 + NaOH + C_7H_7Cl = NaCl + H_2O + RN:C(SC_7H_7).NH.C(:NH).NHR_1.$$

Die Diarylguanido-sulfoharnstoffe sind aber gegen Bleioxyd-Natron unbeständig und spalten beim Kochen mit diesem Mittel Schwefelblei ab. Bei dieser Reaktion entstehen Diaryldicyandiamide,

$$RN:C(NHR_1).NH.CS.NH_2 + Pb(ONa)_2 = PbS + 2NaOH + RN:C(NHR_1).NH.CN.$$

Da bisher nur ein einziges Beispiel bekannt geworden ist, bei welchem die beiden Spaltungsprodukte der Thiurete nebeneinander entstehen, wurde die Spaltung einer Reihe von Thiureten durch verschiedene Amine unternommen. Dabei hat sich herausgestellt, daß es in der Regel gelingt, beide Spaltungsprodukte, wenn auch zuweilen in schlechter Ausbeute, zu erhalten, wenn dasjenige Amin verwendet wird, dessen Rest bereits im Thiuret enthalten ist, wenn also z. B. o-Anisylthiuret durch o-Anisidin zerlegt wird. In einem Falle, nämlich bei der Spaltung des o-Tolylthiurets durch o-Toluidin erhielt man neben den beiden erwarteten Spaltungsprodukten ein drittes, und zwar als Hauptprodukt. Letzteres erwies sich als Tri-o-tolylbiguanid.

Digitized by Google

o-Anisyldithiobiuret.

Aus gleichen Gewichtsteilen Persulfocyansäure und o-Anisidin auf dem Wasserbade. Gelblichweiße Nadeln aus verdünntem Alkohol, Schmelzp. 153°.

0,1236 g gaben 19,7 ccm Stickgas bei 19° und 731 mm Druck.

	Ber. für $C_9H_{11}ON_3S_2$	Gef.
N	17,43	17,52

o-Anisylthiuret-chlorhydrat.

Man kocht o-Anisyldithiobiuret mit Eisenchlorid und Salzsäure bis zur klaren Lösung. Krystallwasserhaltige Nadeln aus Wasser, Schmelzp. 220°, schwerlöslich in starker Salzsäure. Das krystallwasserfreie Produkt schmilzt bei 235°.

0,1959 g gaben 26,9 ccm Stickgas bei 18° und 799 mm Druck.

	Ber. für $C_9H_9ON_3S_2 + HCl$	Gef.
N	15,24	15,34

o-Anisylguanido-o-anisylthioharnstoff,

$CH_3O.C_6H_4.NH.CS.NH.C(:NH).NH.C_6H_4.OCH_3$.

Kocht man 20 g o-Anisylthiuretchlorhydrat mit 50 bis 60 ccm Alkohol und 16,5 g o-Anisidin kurze Zeit unter Rückfluß, so geht die organische Substanz in Lösung und es scheidet sich reichlich Schwefel ab. Man filtriert heiß und läßt erkalten. Das Produkt, welches dabei auskrystallisiert, wird durch Waschen mit farblosem Schwefelammonium von beigemengtem Schwefel, durch kurzes Erhitzen mit verdünnter Salzsäure von der isomeren Verbindung befreit.

In reinem Zustande spaltet es mit Bleioxyd-Natron keinen Schwefelwasserstoff ab.

0,1421 g gaben 21,1 ccm Stickgas bei 17° u. 738 mm Druck.
0,1567 g „ 0,1150 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{16}H_{19}O_2N_4S$	Gef.
N	16,97	16,63
S	9,70	10,08

Die Konstitution dieses Stoffes wurde durch die folgende Reaktion bewiesen.

Digitized by Google

o-Anisylguanido-o-anisyl-ψ-thiobenzylharnstoff,

$CH_3O.C_6H_4N:C(SC_7H_7).NH.C(:NH).NH.C_6H_4.OCH_3$.

Gleiche Moleküle o-Anisylguanido-o-anisylthioharnstoff und Benzylchlorid werden mit überschüssiger Natronlauge in alkoholischer Lösung unter Rückfluß erhitzt, bis reichlich Kochsalz abgeschieden ist. Beim Abkühlen und Versetzen mit Wasser fällt die neue Verbindung aus, welche bei 116° schmilzt.

0,1066 g gaben 12,5 ccm Stickgas bei 17° und 748 mm Druck.

	Ber. für $C_{23}H_{24}O_2N_4S$	Gef.
N	13,33	13,34

Di-o-anisylguanidothioharnstoff-chlorhydrat,

$(CH_3O.C_6H_4.NH)_2C:N.CS.NH_2 + HCl$.

Schüttelt man die Mutterlauge vom o-Anisylguanido-o-anisylthioharnstoff mit Wasser und Äther und behandelt man die ätherische Lösung mit Salzsäure, so scheidet sich das salzsaure Salz der neuen Verbindung ab. Man löst in Wasser und fällt mit starker Salzsäure. Weißes Krystallpulver. Schmelzp. 205°.

0,1123 g gaben 0,2162 CO_2 und 0,0538 H_2O.
0,1785 g „ 24,2 ccm Stickgas bei 18° und 730 mm Druck.
0,1305 g „ 0,0512 AgCl und 0,0858 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{16}H_{18}O_2N_4S + HCl$	Gef.
C	52,39	52,51
H	5,18	5,36
N	15,28	14,96
S	8,73	9,02
Cl	9,69	9,70

Die Konstitution dieses Stoffes wird bewiesen durch seine nach der Gleichung

$$(CH_3O.C_6H_4.NH)_2C:N.CS.NH_2 + Pb(ONa)_2 = PbS + 2NaOH + (CH_3O.C_6H_4.NH)_2C:N.CN$$

verlaufende Überführung in

Di-o-anisyldicyandiamid, $(CH_3O.C_6H_4.NH)_2C:N.CN$.

Man kocht das eben beschriebene Chlorhydrat mit alkoholischer Bleioxyd-Natronlösung, bis auf erneuten

Digitized by Google

Zusatz von Bleisalz kein Schwefelblei mehr abgeschieden wird. Weiße Nadeln aus Alkohol. Schmelzp. 168°.

0,1060 g gaben 0,2518 CO_2 und 0,0572 H_2O.
0,1160 g „ 20,1 ccm Stickgas bei 21° und 732 mm Druck.

	Ber. für $C_{16}H_{16}O_2N_4$	Gef.
C	64,87	64,78
H	5,40	6,03
N	18,92	18,88

Spaltung des p-Phenetylthiurets.

Das p-Phenetylthiuret ist bereits von Fromm und Vetter dargestellt worden.

Di-p-phenetylguanidothioharnstoff,
$(C_2H_5O.C_6H_4.NH)_2C:N.CS.NH_2$.

Man kocht 32 g salzsaures p-Phenetylthiuret mit 80—90 ccm Alkohol und 27 g p-Phenetidin unter Rückfluß, filtriert vom ausgeschiedenen Schwefel heiß ab, fällt mit Wasser und nimmt mit Äther auf. Der Ätherrückstand wird in heißem Alkohol aufgenommen. Beim Erkalten krystallisieren weiße Nadeln vom Schmelzp. 142° des Di-p-phenetylguanidothioharnstoffs zuerst aus. Das salzsaure Salz dieser Base schmilzt krystallwasserfrei bei 167°.

0,1051 g gaben 0,2113 CO_2 und 0,0596 H_2O.
0,1037 g „ 13,3 ccm Stickgas bei 19° und 748 mm Druck.
0,1454 g „ 0,0504 AgCl und 0,0824 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{18}H_{22}O_2N_4S+HCl$	Gef.
C	54,75	54,83
H	5,83	6,35
N	14,20	14,43
S	8,11	7,78
Cl	9,00	8,57

Die Konstitution dieses Stoffes wird durch die folgende Reaktion bewiesen.

Di-p-phenetyldicyandiamid, $(C_2H_5O.C_6H_4.NH)_2C:N.CN$.

Aus Di-p-phenetylguanidothioharnstoff durch Kochen mit Bleioxyd-Natron in alkoholischer Lösung. Weiße Nadeln vom Schmelzp. 176° aus verdünntem Alkohol.

Digitized by Google

0,1036 g gaben 16,0 ccm Stickgas bei 21° und 738 mm Druck.

	Ber. für $C_{16}H_{20}O_2N_4$	Gef.
N	17,28	16,98

Die Reaktion ist nach der folgenden Gleichung verlaufen:

$$(C_2H_5O.C_6H_4.NH)_2C:N.CS.NH_2 + Pb(ONa)_2 = PbS + 2\,NaOH + (C_2H_5O.C_6H_4.NH)_2C:N.CN.$$

p-Phenetylguanido-p-phenetylthioharnstoff,

$C_2H_5O.C_6H_4.NH.CS.NH.C(:NH).NH.C_6H_4.OC_2H_5$.

Aus der Mutterlauge des Di-p-phenetylguanidothioharnstoffs weiße Nadeln vom Schmelzp. 172°.

0,1108 g gaben 0,2432 CO_2 und 0,0628 H_2O.
0,1197 g „ 16,8 ccm Stickgas bei 22° und 748 mm Druck.
0,1241 g „ 0,0810 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{18}H_{22}O_2N_4S$	Gef.
C	60,34	59,86
H	6,14	6,34
N	15,64	15,56
S	8,94	8,96

Die Konstitution dieser Substanz wird durch Überführung in die folgende erwiesen.

p-Phenetylguanido-p-phenetyl-ψ-thiobenzylharnstoff,

$C_2H_5O.C_6H_4N:C(SC_7H_7).NH.C(:NH).NH.C_6H_4.OC_2H_5$.

Durch Kochen der eben beschriebenen Substanz mit Benzylchlorid und Natronlauge in alkoholischer Lösung. Schmelzp. 180° aus Alkohol.

0,1060 g gaben 12,2 ccm Stickgas bei 21° und 738 mm Druck.

	Ber. für $C_{25}H_{28}O_2N_4S$	Gef.
N	12,50	12,65

Phenylguanido-p-phenetylthioharnstoff,

$C_2H_5O.C_6H_4NH.CS.NH.C(:NH).NH.C_6H_5$.

Dieser Stoff ist bereits früher[1]) dargestellt worden. Man hat indessen damals angenommen, daß bei einer derartigen Spaltung nur je ein Stoff entstehe und nach

[1]) Diese Annalen **356**, 178 (1907).

Digitized by Google

einem zweiten nicht gesucht, daher mußte die Reaktion wiederholt werden. Man erhielt feine weiße Nadeln, Schmelzp. 184° aus verdünntem Alkohol, während in der erwähnten früheren Arbeit der Schmelzp. zu 170° angegeben worden ist. Der Phenylguanido-p-phenetylthioharnstoff spaltet mit Bleioxyd-Natron keinen Schwefelwasserstoff ab.

0,1078 g gaben 0,2435 CO_2 und 0,0570 H_2O.
0,1050 g „ 16,1 ccm Stickgas bei 15° und 752 mm Druck.
0,1445 g „ 0,1122 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{16}H_{18}ON_4S$	Gef.
C	61,15	61,60
H	5,73	5,91
N	17,83	17,68
S	10,19	10,67

Die Verbindung läßt sich, wie bereits früher beobachtet, am Schwefel benzylieren, das Benzylderivat schmilzt bei 168°, während früher 166° angegeben wurden.

Phenyl-p-phenetylguanidothioharnstoff,

$$C_2H_5O.C_6H_4.NH.C{:}N.CS.NH_2$$
$$C_6H_5.NH$$

Die Mutterlauge des Phenylguanido-p-phenetylthioharnstoffes wird mit Wasser und Äther geschüttelt und die ätherische Lösung mit Salzsäuregas gesättigt. Hierbei erhält man ein Chlorhydrat, welches mit Wasser krystallisiert und bei 113—114° schmilzt.

0,1039 g gaben 0,2002 CO_2 und 0,0539 H_2O.
0,1008 g „ 13,5 ccm Stickgas bei 19° und 748 mm Druck.
0,1219 g „ 0,0480 AgCl und 0,0747 $BaSO_4$.

Ber. für $C_{16}H_{18}ON_4S + HCl + H_2O$	Gef.
C 52,11	52,43
H 5,70	5,80
N 15,20	15,07
S 8,68	8,41
Cl 9,63	9,74

Die diesem Salz entsprechende Base schmilzt bei 137°, spaltet mit Bleioxyd-Natron Schwefelwasserstoff ab, ist aber in zu geringer Menge entstanden, als daß

Digitized by Google

die Gewinnung des zugehörigen Dicyandiamids möglich gewesen wäre.

p-Phenetylguanido-phenylthioharnstoff,
$C_6H_5NH.CS.NH.C(:NH).NH.C_6H_4.OC_2H_5$.

Auch dieser Stoff ist bereits früher[1]) durch Einwirkung von p-Phenetidin auf Phenylthiuret dargestellt worden. Die Neudarstellung ergab, daß die Verbindung nicht bei 168°, wie früher angegeben, sondern bei 158° schmilzt.

0,1009 g gaben 16,2 ccm Stickgas bei 19° und 742 mm Druck.

	Ber. für $C_{16}H_{18}ON_4S$	Gef.
N	17,83	17,93

Das Chlorhydrat dieser Base schmilzt bei 168°, mit Benzylchlorid und Natronlauge liefert sie das bereits beschriebene Thiobenzylderivat vom Schmelzp. 230°.

o-Tolyldithiobiuret

ist bereits von Tursini[2]), später von Fromm und Schneider[3]) dargestellt worden und schmilzt rein bei 173,5°.

0,1330 g gaben 0,2328 CO_2 und 0,0626 H_2O.
0,1236 g „ 0,2154 CO_2 und 0,0616 H_2O.
0,1112 g „ 18,8 ccm Stickgas bei 19° und 744 mm Druck.

	Ber. für $C_9H_{11}N_3S_2$	Gef.	
C	48,00	47,67	47,50
H	4,93	5,27	5,58
N	18,66	18,92	

o-Tolylthiuret-Chlorhydrat.

Wird aus o-Tolyldithiobiuret durch Kochen mit Eisenchlorid und Salzsäure erhalten, krystallisiert aus verdünnter Salzsäure mit 2 Mol. Krystallwasser und schmilzt bei 175°.

---

[1]) Diese Annalen **356**, 178 (1907).
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **17**, 589 (1882).
[3]) Diese Annalen **348**, 167 (1906).

Digitized by Google

0,1579 g gaben 0,2090 CO_2 und 0,0772 H_2O.

Ber. für $C_9H_9N_3S_2 + HCl + 2H_2O$		Gef.
C	36,52	36,10
H	4,77	5,47

Tri-o-tolylbiguanid,

$(CH_3.C_6H_4.NH)_2C:N.C(:NH).NH.C_6H_4.CH_3$.

29,6 g o-Tolylthiuretchlorhydrat und 21,4 g o-Toluidin werden in 40 ccm Alkohol unter Rückfluß erhitzt. Man filtriert vom ausgeschiedenen Schwefel ab, fällt mit Wasser und nimmt mit Äther auf. Aus beiden Lösungen fällt nach einigem Stehen das Chlorhydrat, filzige Nadeln aus Alkohol-Äther vom Schmelzp. 233°.

0,1462 g gaben 23,0 ccm Stickgas bei 22° und 737 mm Druck.
0,0988 g „ 0,0364 AgCl.

Ber. für $C_{23}H_{25}N_5 + HCl$		Gef.
N	17,32	17,18
Cl	8,80	9,11

Ammoniak macht aus dem Chlorhydrat das *Tri-o-tolylbiguanid* frei; Schmelzp. 179° aus Alkohol.

0,1244 g gaben 0,3396 CO_2 und 0,0814 H_2O.
0,1053 g „ 0,2846 CO_2 und 0,0674 H_2O.
0,1462 g „ 25,2 ccm Stickgas bei 24° und 747 mm Druck
0,1318 g „ 23,0 ccm „ „ 24° „ 748 mm „

Ber. für $C_{23}H_{25}N_5$		Gef.	
C	74,40	74,45	74,18
H	6,78	7,32	7,16
N	18,68	18,89	19,15

Di-o-tolylguanidothioharnstoff,

$(CH_3.C_6H_4.NH)_2C:N.CS.NH_2$.

Aus der ätherischen Mutterlauge des Tritolylbiguanidchlorhydrats beim Verdunsten. Der Stoff schmilzt bei 172°, krystallisiert aus Alkohol und spaltet beim Kochen mit Bleioxyd-Natron Schwefelwasserstoff ab.

0,1229 g gaben 0,2920 CO_2 und 0,0628 H_2O.
0,1724 g „ 30,1 ccm Stickgas bei 22° und 737 mm Druck.
0,1424 g „ 0,1166 $BaSO_4$.

Digitized by Google

	Ber. für $C_{16}H_{18}N_4S$	Gef.
C	64,38	64,80
H	6,08	5,72
N	18,79	19,07
S	10,75	11,24

o-Tolylguanido-o-tolylthioharnstoff,

$CH_3.C_6H_4.NH.CS.NH.C(:NH).NH.C_6H_4.CH_3$.

Diese Verbindung entsteht nur, wenn man in wesentlich verdünnterer Lösung arbeitet und bei der Spaltung 300 ccm Alkohol statt deren 40 anwendet. In diesem Falle finden sich indessen auch die beiden soeben beschriebenen Spaltungsprodukte, nur erhält man aus der ätherischen Mutterlauge des zuletzt erwähnten Stoffes eine kleine Menge eines schmierigen Rückstandes, welcher beim Aufnehmen mit wenig Alkohol krystallisiert. Der Stoff krystallisiert mit Krystallalkohol, schmilzt bei 178° und spaltet mit Bleioxyd-Natron auch bei längerem Erhitzen keinen Schwefelwasserstoff ab.

0,1466 g gaben 0,3381 CO_2 und 0,0882 H_2O.
0,1836 g „ 28,5 ccm Stickgas bei 22° und 744 mm Druck.

	Ber. für $C_{16}H_{18}N_4S + C_2H_5OH$	Gef.
C	62,70	62,90
H	7,02	6,73
N	16,72	17,03

Es ist nicht gelungen, einen der beiden isomeren Guanidosulfoharnstoffe durch Erhitzen mit o-Toluidin in Tritolylbiguanid überzuführen.

Phenylguanido-o-tolylthioharnstoff,

$CH_3.C_6H_4.NH.CS.NH.C(:NH).NH.C_6H_5$.

Aus o-Tolylthiuret und Anilin in siedender alkoholischer Lösung; weiße Krystalle aus Alkohol. Schmelzp. 135°.

0,1597 g gaben 27,8 ccm Stickgas bei 16° und 739 mm Druck.
0,1742 g „ 0,1436 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{15}H_{16}N_4S$	Gef.
N	19,72	19,63
S	11,27	11,31

Digitized by Google

Aus der Mutterlauge wird keine isomere Verbindung gewonnen, sondern nur das salzsaure Salz der obigen Verbindung vom Schmelzp. 183°.

0,1440 g gaben 0,2938 CO_2 und 0,0602 H_2O.
0,1671 g „ 26,7 ccm Stickgas bei 25° und 746 mm Druck.
0,1499 g „ 0,1099 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{15}H_{16}N_4S + HCl$	Gef.
C	56,15	55,65
H	5,35	4,68
N	17,46	17,40
S	9,98	10,06

Phenylguanido-o-tolyl-ψ-thiobenzylharnstoff,

$CH_3.C_6H_4.N:C(SC_7H_7).NH.C(:NH).NH.C_6H_5$.

Der Beweis für die Formel des eben beschriebenen Phenylguanido-o-tolylthioharnstoffs wird in der üblichen Weise durch Behandlung mit Benzylchlorid und Natronlauge geführt. Dabei erhält man den Phenylguanido-o-tolyl-ψ-thiobenzylharnstoff, gelbe oktaedrische Krystalle, Schmelzp. 124°.

0,1251 g gaben 15,7 ccm Stickgas bei 13° und 746 mm Druck.
0,1250 g „ 0,0758 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{22}H_{22}N_4S$	Gef.
N	14,96	14,48
S	8,56	8,32

Phenyl-o-tolylguanidothioharnstoff,

$$C_6H_5N:C.NH.CS.NH_2$$
$$CH_3.C_6H_4.NH$$

Dieses Isomere erhält man, wenn man 30 g Phenylthiuret mit 22 g o-Toluidin in 90 ccm Alkohol unter Rückfluß erhitzt. Weiße Nadeln aus verdünntem Alkohol; Schmelzp. 111°. Aus der Mutterlauge erhält man durch Salzsäure nur das salzsaure Salz derselben Base in Gestalt weißer Nadeln vom Schmelzp. 89°.

0,1030 g gaben 0,2006 CO_2 und 0,0560 H_2O.
0,0931 g „ 0,1829 CO_2 „ 0,0478 H_2O.
0,1156 g „ 16,7 ccm Stickgas bei 14° und 748,5 mm Druck.
0,0916 g „ 13,6 ccm „ „ 22° „ 734,5 mm „ .
0,1569 g „ 0,1088 $BaSO_4$ und 0,0683 AgCl.

Digitized by Google

Ber. für $C_{15}H_{16}N_4S, HCl + H_2O$		Gef.	
C	53,10	53,12	53,57
H	5,75	6,08	5,74
N	16,52	16,65	16,16
S	9,44	9,52	—
Cl	10,48	10,74	—

Di-o-tolylthioharnstoff.

Verwendet man zu der eben beschriebenen Reaktion statt 90 nur 10 ccm Alkohol, so entsteht der bereits bekannte Di-o-tolylthioharnstoff, Schmelzp. 159°.

0,1291 g gaben 0,3325 CO_2 und 0,0715 H_2O.
0,1185 g „ 11,4 ccm Stickgas bei 20° und 751 mm Druck.
0,1030 g „ 10,0 ccm „ „ 19° „ 747 mm „ .
0,1462 g „ 0,1327 $BaSO_4$.

Ber. für $C_{15}H_{16}N_2S$		Gef.	
C	70,30	70,24	
H	6,30	6,19	
N	10,93	10,92	10,91
S	12,48	12,47	

Das Chlorhydrat dieses Thioharnstoffs schmilzt bei 146°.

II. Einwirkung von Phenylhydrazin auf Thiurete.

Wie bereits früher gezeigt worden ist, reagieren Thiurete mit Phenylhydrazin unter Abspaltung von Schwefel und Ersatz desselben durch den Hydrazinrest. Dieser Rest kann nach gleichfalls bereits veröffentlichten Untersuchungen[1]) *für jedes der beiden Schwefelatome* des Thiurets *eintreten.* Demnach können bei einer solchen Reaktion die folgenden Stoffe entstehen:

I. $C_6H_5.NH.NH.C(:NR).NH.CS.NH_2$.

II. $C_6H_5.N(NH_2).C(:NR).NH.CS.NH_2$.

III. $RNH.CS.NH.C(:NH).N(NH_2).C_6H_5$.

IV. $RNH.CS.NH.C(:NH).NH.NH.C_6H_5$.

[1]) Vgl. Fromm u. Vetter u. Fromm u. Weller, diese Annalen **356**, 178 (1908) und **361**, 302 (1909).

Digitized by Google

Alle vier Stoffe können unter der Einwirkung von Alkalien oder Säuren Schwefelwasserstoff abspalten und sich in Triazolderivate verwandeln. Die Verbindungen der Formeln I und III werden dabei 3-Arylamino-5-aminotriazole, die der Formeln II und IV dagegen 3-Amino-5-arylaminotriazole liefern. Die Produkte der Formeln II und III kondensieren sich mit Aldehyden, die anderen nicht.

Anilguanido-o-tolylthioharnstoff oder *Anil-o-tolylguanidothioharnstostoff,*

$$CH_3.C_6H_4.NH.CS.NH.C(:NH).NH.NH.C_6H_5$$

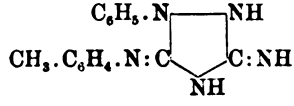
oder $C_6H_5.NH.NH.C:N.CS.NH_2$ / $CH_3.C_6H_4.NH$.

29,6 g o-Tolylthiuret-Chlorhydrat und 21,6 g Phenylhydrazin werden in 100 ccm Alkohol unter Rückfluß erhitzt. Man filtriert heiß vom abgeschiedenen Schwefel. Weiße, fettige Blättchen aus Alkohol, Schmelzp. 157°. Mit Benzaldehyd kondensiert sich die neue Verbindung nicht.

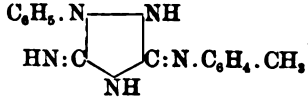
0,1076 g gaben 0,2356 CO_2 und 0,0548 H_2O.
0,1706 g „ 35,7 ccm Stickgas bei 20° u. 747,5 mm Druck.
0,1542 g „ 0,1204 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{15}H_{17}N_5S$	Gef.
C	60,20	59,72
H	5,69	5,69
N	23,41	23,42
S	10,70	10,72

1-Phenyl-3,5-(5,3-)o-toluidoaminotriazol,



oder



Aus der vorhergehenden Substanz durch Kochen mit wenig alkoholischer Natronlauge. Krystalle aus verdünntem Alkohol, Schmelzp. 143°.

0,1186 g gaben 28,4 ccm Stickgas bei 23° und 745 mm Druck.

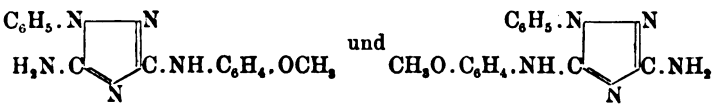
	Ber. für $C_{15}H_{15}N_5$	Gef.
N	26,41	26,31

Digitized by Google

Einwirkung von Phenylhydrazin auf o-Anisylthiuret.

Bei dieser Reaktion wird Schwefel abgespalten und salzsaures Phenylhydrazin isoliert. Die anderen Produkte der Reaktion sind in Alkohol-Äther leicht löslich und enthalten wenigstens zwei Stoffe, da sie bei der Behandlung mit Alkali zwei Triazole liefern. Leider ist es nicht gelungen die primären Reaktionsprodukte rein darzustellen.

1-Phenyl-3-o-anisido-5-aminotriazol und *1-Phenyl-3-amino-5-o-anisidotriazol,*



Man macht das Reaktionsprodukt aus Phenylhydrazin und o-Anisylthiuret nach dem Abfiltrieren vom Schwefel gut alkalisch und destilliert zur Entfernung des Phenylhydrazins mit Dampf. Im Rückstand erhält man ein Öl, welches sich größtenteils in verdünnter, kochender Salzsäure auflöst. Aus der salzsauren Lösung scheidet sich das *schwer lösliche Chlorhydrat* eines der beiden genannten Triazole aus. Lange, weiße Nadeln aus Wasser, mit 1 Mol. Krystallwasser, Schmelzp. 228°.

0,0930 g gaben 0,1846 CO_2 und 0,0431 H_2O.
0,0950 g „ 17,8 ccm Stickgas bei 18° und 748 mm Druck.
0,1370 g „ 0,0575 AgCl.

Ber. für $C_{16}H_{15}ON_5 + HCl + H_2O$	Gef.
C 53,65	54,13
H 5,36	5,18
N 20,87	21,19
Cl 10,58	10,38

Das diesem Chlorhydrat entsprechende *Pikrat* stellt rote Nadeln vom Schmelzp. 250° dar. Dampft man die Mutterlauge des schwer löslichen Chlorhydrats ein, so scheidet sich ein *leicht lösliches Chlorhydrat* aus, welches über die freie Base in sein *Pikrat*, Schmelzp. 169° aus verdünntem Alkohol, verwandelt wurde.

Digitized by Google

0,1356 g gaben 26,1 ccm Stickgas bei 14° und 748 mm Druck.

	Ber. für $C_{15}H_{15}ON_5 + C_6H_3O_2N$	Gef.
N	22,01	22,17

Anilguanido-p-phenetylthioharnstoff oder *Anil-p-phenetylguanidothioharnstoff*,

$$C_2H_5O.C_6H_4.NH.CS.NH.C(:NH).NH.NH.C_6H_5$$

oder

$$\begin{matrix} C_6H_5.NH.NH.C:N.CS.NH_2 \\ C_2H_5O.C_6H_4.NH \end{matrix}.$$

Bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf p-Phenetylthiuret haben Fromm und Vetter[1]) zwei Umsetzungsprodukte erhalten. Die Angaben bedürfen indessen der Ergänzung und der Berichtigung.

Aus 16 g p-Phenetylthiuret und 11 g Phenylhydrazin erhält man in 50—60 ccm Alkohol neben Schwefel und erheblichen Mengen von Phenylhydrazinchlorhydrat in der Tat zwei Reaktionsprodukte, welche durch ihre verschiedene Löslichkeit in Alkohol getrennt werden können. Das schwerer lösliche Produkt entspricht einer der in der Überschrift genannten Substanzen, da es auf keine Weise mit Benzaldehyd zur Reaktion gebracht werden kann. Dieser Stoff schmilzt rein bei 170°, nicht, wie früher angegeben wurde, bei 168°.

0,1112 g gaben 20,7 ccm Stickgas bei 18° und 750 mm Druck.

	Ber. für $C_{16}H_{19}ON_5S$	Gef.
N	21,28	21,11

Amidophenylguanido-p-phenetylthioharnstoff oder *Amidophenyl-p-phenetylguanidothioharnstoff*,

$$C_2H_5O.C_6H_4.NH.CS.NH.C(:NH).\underset{\displaystyle NH_2}{N}.C_6H_5$$

oder

$$C_6H_5.\underset{\displaystyle NH_2}{N}.C(:N.C_6H_4.OC_2H_5).NH.CS.NH_2.$$

Aus der Mutterlauge der eben beschriebenen Verbindung. Rein stellt der neue Stoff jedoch nicht, wie früher angegeben worden ist, weiße Blättchen vom

[1]) Diese Annalen **356**, 178 (1908).

Digitized by Google

Schmelzp. 236° dar, sondern nadelförmige Krystalle, die bei 168° schmelzen. Der früher erwähnte Stoff vom Schmelzp. 236° ist augenscheinlich nichts anderes als salzsaures Phenylhydrazin. Trotz des geringen Unterschiedes in den Schmelzpunkten der beiden Isomeren kann keine Identität bestehen, da die Verschiedenheiten in der Löslichkeit beträchtlich sind und da die Reaktion mit Benzaldehyd bei beiden verschieden ausfällt; das neue Isomere muß nämlich einer der in der Überschrift genannten Formeln entsprechen, da es sich leicht mit Benzaldehyd kondensieren läßt.

0,1232 g gaben 23,1 ccm Stickgas bei 19° und 750 mm Druck.

	Ber. für $C_{16}H_{19}ON_5S$	Gef.
N	21,28	21,16

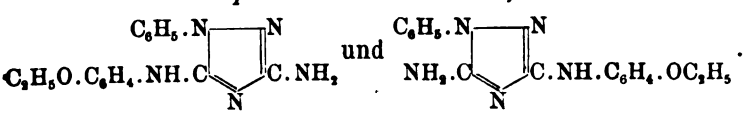
Benzalaminophenylguanido-p-phenetylthioharnstoff oder *Benzalaminophenyl-p-phenetylguanidothioharnstoff.*

Aus der vorhergehenden Verbindung durch Kochen mit Benzaldehyd in alkoholischer Lösung. Weiße, glänzende Blättchen aus Alkohol, Schmelzp. 183°.

0,1020 g gaben 14,9 ccm Stickgas bei 21° und 737 mm Druck.

	Ber. für $C_{23}H_{23}ON_5S$	Gef.
N	16,02	16,03

1-Phenyl-3-amino-5-p-phenetidotriazol und *1-Phenyl-3-p-phenetido-5-aminotriazol,*



Wie bereits Fromm und Vetter gezeigt haben, verwandelt sich der Anilguanidothioharnstoff vom Schmelzpunkt 170° beim Kochen mit Alkalien oder Säuren in ein Phenylaminophenetidotriazol vom Schmelzp. 134°. Ein anderes Phenylaminophenetidotriazol haben Fromm und Vetter aus dem rohen Reaktionsprodukt erhalten; sie fanden, daß dessen Chlorhydrat bei 175° schmilzt. Dasselbe Triazol entsteht nun aus dem Aminophenylguanido-

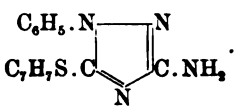
Digitized by Google

thioharnstoff vom Schmelzp. 168°, nur schmilzt das Chlorhydrat der neu hergestellten Substanz um 4° höher, also bei 179°. Die beiden Triazole entsprechen sicher den obigen Formeln; eine endgültige Verteilung derselben auf diese Formeln läßt sich aber nach den bisher bekannten Tatsachen noch nicht vornehmen.

Einwirkung von Phenylhydrazin auf Phenylmethylthiuret.

Sekundäre Amine werden, wie früher gezeigt worden ist[1]), durch primäre Amine oder durch Phenylhydrazin von ihrer Stelle im Dithiobiuretmolekül verdrängt. Darum wirkt Phenylhydrazin auf Phenylmethylthiuret nicht nur spaltend sondern auch substituierend ein. Dabei entstehen zwei Stoffe, deren einer bei 234° schmilzt und bereits als *1-Phenyl-3-amino-5-thiotriazol* erkannt worden ist, deren zweiter vom Schmelzp. 178° als *Dianildithiobiuret* angesprochen wurde.

1-Phenyl-3-amino-5-thiobenzyltriazol,

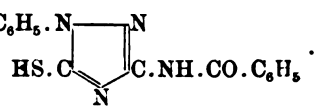


Entsteht bei der Einwirkung von Benzylchlorid und Natronlauge auf die Verbindung vom Schmelzp. 234°, bereits früher dargestellt, schmilzt bei 116°.

0,1377 g gaben 25,0 ccm Stickgas bei 19° und 745 mm Druck.

	Ber. für $C_{15}H_{14}N_4S$	Gef.
N	19,86	20,3

1-Phenyl-3-benzoyl-amino-5-thiotriazol,



Durch Schütteln der Verbindung vom Schmelzp. 234° mit Benzoychlorid und Natronlauge, weiße Nadeln aus Alkohol, Schmelzp. 267°.

0,1125 g gaben 0,2503 CO_2 und 0,0571 H_2O.

	Ber. für $C_{15}H_{12}ON_4S$	Gef.
C	60,81	60,70
H	4,05	5,67

[1]) Fromm und Baumhauer, diese Annalen **361**, 319 (1909).

Digitized by Google

Mit kochender, überschüssiger Natronlauge wird das Benzoat verseift und das Triazol vom Schmelzp. 234° zurückgebildet.

1-Phenyl-3-benzoylamino-5-thiobenzyltriazol.

Wird bei der Behandlung des Phenylbenzoylaminotriazols mit Benzylchlorid und Natronlauge gebildet. Blättchen aus Alkohol, Schmelzp. 161°, unlöslich in Alkalien.

0,1473 g gaben 0,3709 CO_2 und 0,0651 H_2O.

	Ber. für $C_{22}H_{18}ON_4S$	Gef.
C	68,40	68,63
H	4,66	4,94

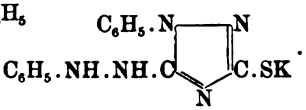
Durch diese Reaktionen ist der Nachweis geführt, daß das Phenylaminothiotriazol vom Schmelzp. 234° je eine Amino- und eine Sulfhydrylgruppe *nebeneinander* besitzt; mit Benzaldehyd läßt sich das Phenylaminothiotriazol übrigens nicht kondensieren.

Dianildithiobiuret,

$C_6H_5.NH.NH.CS.NH.CS.NH.NH.C_6H_5$.

Die zweite Verbindung, welche bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf Phenylmethylthiuret entsteht, schmilzt bei 178°, läßt sich aus starkem Alkohol besser wie aus schwachem umkrystallisieren und ist als Dianildithiobiuret angesprochen worden. Durch Kalilauge wird aus dem Dianildithiobiuret schon in der Kälte Schwefelwasserstoff abgespalten und *1-Phenyl-3-thio-5-phenylhydrazidotriazol*, Schmelzp. 177°, gebildet:

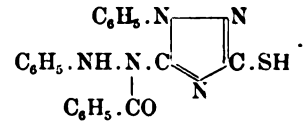
$$C_6H_5.NH.NH.CS.NH.CS.NH.NH.C_6H_5 + 2KOH = KSH + 2H_2O +$$



Diese Umwandlung und Abspaltung von Schwefelwasserstoff kann bereits durch kalte verdünnte Sodalösung hervorgerufen werden, wie aus den folgenden Versuchen hervorgeht.

Digitized by Google

1-Phenyl-3-thio-5-benzoyl-anilaminotriazol,



Sowohl aus Dianildithiobiuret, als auch aus 1-Phenyl-3-thio-5-phenylhydrazidotriazol erhält man die in der Überschrift genannte Substanz durch Behandlung mit Benzoylchlorid und Soda als gelblichweiße Krystalle aus Alkohol, Schmelzp. 218°. Die unter I aufgeführten Analysen sind mit Material angestellt, welches aus Dianildithiobiuret gewonnen ist, die Analysen unter II mit Material von der anderen Art der Darstellung.

I. 0,1342 g gaben 0,3193 CO_2 und 0,0724 H_2O.
0,1251 g „ 20,5 ccm Stickgas bei 19° u. 747 mm Druck.
0,1226 g „ 0,0728 $BaSO_4$.
II. 0,1235 g „ 0,2983 CO_2 und 0,0633 H_2O.

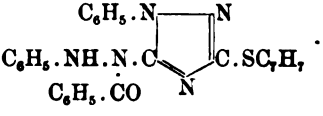
	Ber. für $C_{21}H_{17}N_5SO$	Gef. I	Gef. II
C	65,12	64,89	65,87
H	4,39	6,03	5,73
N	18,10	18,41	—
S	8,26	8,16	—

Erhitzt man das Benzoat längere Zeit mit Alkali, so tritt eine tiefgehende Zersetzung ein und man erhält durch Ansäuren der alkalischen Lösung eine Gemenge von Stoffen, welches bei 184° schmilzt. Kocht man aber nur bis zur klaren Lösung, so wird das Benzoat glatt verseift und das 1-Phenyl-3-thio-5-phenylhydrazidotriazol, Schmelzp. 177°, wird zurückgebildet.

0,0946 g gaben 0,2058 CO_2 und 0,0405 H_2O.

	Ber. für $C_{14}H_{13}N_5S$	Gef.
C	59,36	59,33
H	4,59	4,79

1-Phenyl-3-thiobenzyl-5-benzoylanilaminotriazol,



1-Phenyl-3-thio-5-benzoylanilaminotriazol löst sich dank seiner freien Sulfhydrylgruppe in der berechneten

Digitized by Google

Menge Alkali auf und wird bei kurzem Kochen in alkalisch-alkoholischer Lösung mit Benzylchlorid am Schwefel alkyliert. Weißlichgelbe Nadeln, Schmelzp. 171°.

0,1174 g gaben 0,3076 CO_2 und 0,0549 H_2O.
0,0844 g „ 11,1 ccm Stickgas bei 22° und 736 mm Druck.

	Ber. für $C_{28}H_{23}ON_5S$	Gef.
C	70,56	71,45
H	4,80	5,25
N	14,61	14,35

1-Phenyl-3-thiobenzyl-5-phenylhydrazidotriazol.

Wenn man bei der Darstellung des vorhergehenden Stoffes mehr als die berechnete Menge Alkali verwendet und zu lange kocht, so wird die Benzoylgruppe hydrolytisch abgespalten und man erhält die obengenannte Substanz, rote Nadeln aus Alkohol, Schmelzp. 118°.

0,1021 g gaben 0,2548 CO_2 und 0,0541 H_2O.
0,1158 g „ 19,5 ccm Stickgas bei 18,5° u. 753 mm Druck.
0,0710 g „ 0,0454 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{21}H_{19}N_5S$	Gef.
C	67,56	68,06
H	5,10	5,93
N	18,77	19,14
S	8,58	8,78

Es ist nicht gelungen, dieses 1-Phenyl-3-thiobenzyl-5-phenylhydrazidotriazol auf direktem Wege durch Alkylierung von 1-Phenyl-3-thio-5-phenylhydrazidotriazol zu erhalten.

1-Phenyl-3-thio-5-acetylanilaminotriazol.

Ebenso wie die Benzoylgruppe läßt sich auch die Acetylgruppe in den Hydrazinrest des Triazols einführen. Das entsprechende Acetylderivat haben Fromm und Baumhauer bereits in Händen gehabt, aber infolge eines Analysenfehlers falsch gedeutet. Es entsteht bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Dianildithiobiuret und schmilzt, wie bereits angegeben, bei 218°.

0,1429 g gaben 0,3095 CO_2 und 0,0596 H_2O.
0,1111 g „ 21,2 ccm Stickgas bei 18° und 755 mm Druck.
0,1230 g „ 0,0918 $BaSO_4$.

Digitized by Google

	Ber. für $C_{16}H_{15}ON_5S$	Gef.
C	59,08	59,07
H	4,61	4,63
N	21,54	21,8
S	9,85	10,25

Aus den obigen Analysen und aus dem Verhalten der Verbindung geht hervor, daß ein einfaches Acetylderivat und nicht, wie früher angenommen wurde, ein Reduktionsprodukt vorliegt. Mit dieser neuen Deutung steht auch die ehedem bereits gemachte Beobachtung in Einklang, daß das Acetylderivat durch Kochen mit Alkali in das 1-Phenyl-3-thio-5-phenylhydrazidotriazol übergeführt, also verseift wird.

1-Phenyl-3-thiobenzyl-5-acetylanilaminotriazol.

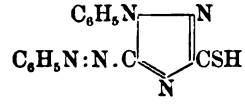
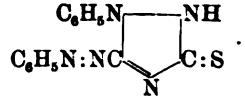
Ebenso wie das Benzoylderivat läßt sich das Acetylderivat am Schwefel benzylieren. Das benzylierte Produkt stellt gelbe Blättchen vom Schmelzp. 102° dar und wird aus Alkohol umkrystallisiert.

0,1308 g gaben 19,5 ccm Stickgas bei 15° und 755 mm Druck.

	Ber. für $C_{23}H_{21}ON_5S$	Gef.
N	16,87	17,25

Weder Dianildithiobiuret noch Phenylthiophenylhydrazidotriazol kondensieren sich mit Benzaldehyd.

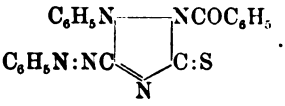
1-Phenyl-3-thio-5-phenylazotriazol.

I.  oder II. 

Durch Oxydation von 1-Phenyl-3-thio-5-phenylhydrazidotriazol entsteht eine rotbraune Verbindung, welche unverändert in Alkali löslich ist, bei 218° schmilzt und bereits früher beschrieben wurde. Als Oxydationsprodukt könnte diese Verbindung sowohl ein dimolekulares Disulfid sein, als auch eine monomolekulare Azoverbindung. Für die letztere Auffassung sprach bisher nur die rotbraune Farbe des Stoffes. Durch die folgenden Reaktionen kann aber die Azoformel endgültig bewiesen werden.

Digitized by Google

1-Phenyl-2-benzoyl-3-thio-5-phenylazotriazol,

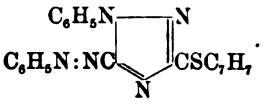


Man löst Phenylthiophenylazotriazol in Natronlauge und schüttelt die klare Lösung mit Benzoylchlorid. Rote Nadeln aus Alkohol, Schmelzp. 167°.

0,1018 g gaben 16,8 ccm Stickgas bei 21° und 740 mm Druck.
0,1179 g „ 0,0697 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{21}H_{15}ON_5S$	Gef.
N	18,18	18,19
S	8,31	8,12

1-Phenyl-3-thiobenzyl-5-phenylazotriazol,



Aus 1-Phenyl-3-thio-5-phenylazotriazol, Benzylchlorid und Kalilauge, rotgelbe Blättchen aus Alkohol, vom Schmelzp. 116°.

0,1279 g gaben 21,1 ccm Stickgas bei 14° und 750 mm Druck.

	Ber. für $C_{21}H_{17}N_5S$	Gef.
N	18,87	19,06

Dieselbe Verbindung erhält man aus dem oben beschriebenenen Phenylbenzoylthiophenylazotriazol durch Behandlung mit Benzylchlorid und Kalilauge.

0,1060 g gaben 17,5 ccm Stickgas bei 18° und 745 mm Druck.
0,1130 g „ 0,0722 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{21}H_{17}N_5S$	Gef.
N	18,87	18,6
S	8,62	8,77

Demnach läßt sich die Benzoylverbindung zwar alkylieren, verliert aber dabei ihren Benzoesäurerest. Umgekehrt wird aber die Benzylverbindung durch Schütteln mit Benzoylchlorid und Kalilauge nicht verändert. Aus alledem ergibt sich der Schluß, daß das Phenylthiophenylazotriazol sich zwar acidylieren und alkylieren läßt, aber *niemals Acidyl und Alkyl nebeneinander* aufnimmt. Es ist immer dasselbe Wasserstoffatom, welches in zwei tautomeren Stellungen einmal vom Acidyl, das andere Mal vom Alkyl ersetzt wird.

Digitized by Google

Die Base $C_{14}H_{13}N_5S$ vom Schmelzp. 181°.

Bei der Einwirkung von kochender starker Salzsäure auf Dianildithiobiuret entstehen 1-Phenyl-3-thio-5-phenylazotriazol, welches in Salzsäure unlöslich ist und die in Salzsäure lösliche Verbindung $C_{14}H_{13}N_5S$ vom Schmelzp. 181°. Von dieser Verbindung wurde bereits ein Diacetylderivat und ein Dibenzalderivat beschrieben.

Dibenzoylderivat.

Man schüttelt die Base vom Schmelzp. 181° mit Benzoylchlorid und Natronlauge. Weiße Nadeln aus Nitrobenzol durch Alkohol, Schmelzp. 216°.

0,1119 g gaben 14,2 ccm Stickgas bei 16° und 742 mm Druck.

	Ber. für		Gef.
	$C_{21}H_{17}ON_5S$	$C_{28}H_{21}O_2N_5S$	
	Monobenzoyl-	Dibenzoylderivat	
N	18,08	14,26	14,23

Formaldehydderivat.

Die Base wird mit 40 prozentiger Formaldehydlösung gekocht. Es scheidet sich ein sehr schwer lösliches Produkt ab, welches durch Auflösen in starker Salzsäure und Verdünnen derselben mit Wasser gereinigt wird.

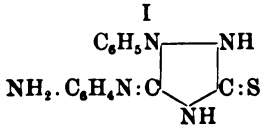
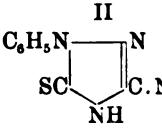
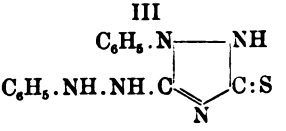
0,1033 g gaben 0,2304 CO_2 und 0,0588 H_2O.
0,1091 g „ 23,4 ccm Stickgas bei 28° und 750 mm Druck.
0,1066 g „ 0,0832 $BaSO_4$.

	Ber. für		Gef.
	$C_{16}H_{13}N_5S$	$C_{15}H_{13}N_5S$	
	Diformalderivat	Monoformalderivat	
C	62,54	61,01	60,83
H	4,23	4,40	6,37
N	22,80	23,72	23,20
S	10,42	10,84	10,72

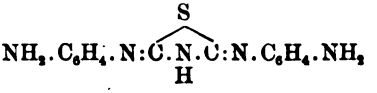
Die Formel I, welche in der früheren Arbeit für die Base vom Schmelzp. 181° aufgestellt worden ist, scheint den Tatsachen nicht mehr genügend Rechnung zu tragen. Es ist auffällig, daß die Base sich zweimal acidylieren

Digitized by Google

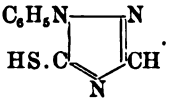
läßt und sich mit zwei Molekülen Benzaldehyd kondensiert, während das Phenylaminothiotriazol II und das Phenylthiophenylhydrazidotriazol III nur je ein Acidyl aufnehmen und mit Benzaldehyd nicht reagieren.

I  II  III 

Dazu kommen die folgenden Beobachtungen: Mit Benzylchlorid und Alkali reagiert die Base vom Schmelzpunkt 181° nicht, während ein Stoff der Formel I dies in seiner tautomeren Form jedenfalls tun müßte. Ferner verbraucht die neue Base bei der Diazotierung zwei Äquivalente Nitrit, was auf die Anwesenheit von zwei primären Aminogruppen schließen läßt. Nach alle dem kann man vielleicht die Formel I der Base besser durch die Formel



ersetzen, für welche allerdings endgültige Beweise erst beschafft werden müssen.

1-Phenyl-5-thiotriazol oder *1-Phenyl-5-sulfotriazolon*,  .

Bei der Spaltung der Oxydationsprodukte des 1-Phenyl-3,5-dithiotriazols wurde unter den Spaltungsstücken eine Verbindung vom Schmelzp. 178° aufgefunden, welche entweder 1-Phenyl-3-thiotriazol oder 1-Phenyl-5-thiotriazol sein mußte.[1]) Diese Verbindung entspricht nun tatsächlich der in der Überschrift angegebenen Formel, da sie identisch ist mit dem 1-Phenyl-5-sulfotriazolon, welches Luigi Rolla[2]) aus Aminophenylsulfoharnstoff und Ameisensäure erhalten hat.

[1]) Diese Annalen **361**, 343 (1908).

[2]) Gazz. chim. **38**, I, 827 (1908).

Digitized by Google

III. Aldurete und Keturete aus o-Tolyldithiobiuret.

Die substituierten Dithiobiurete vereinigen sich unter dem Einfluß von Salzsäuregas mit Aldehyden und Ketonen zu Aldureten und Ketureten.[1]) Letztere können an ihren freien Sulfhydrylgruppen Alkyle aufnehmen.

α-o-Tolyldithio-di-c-methylketuret,

$$CH_3.C_6H_4.N{:}C(SH).\overset{\textstyle\diagup\!\diagdown}{N}.C(SH){:}N.\overset{\textstyle\diagup\!\diagdown}{C}(CH_3)_2.$$

Man leitet Chlorwasserstoffgas durch ein Gemenge von 22,5 g o-Tolyldithiobiuret und 11,6 g Aceton. Die Krystalle, welche sich bilden, werden erst durch Lösen in Natronlauge und Fällen mit Salzsäure, dann durch Krystallisation aus Alkohol gereinigt und schmelzen rein bei 236°.

0,1582 g gaben 0,3176 CO_2 und 0,0828 H_2O.
0,1010 g „ 14,4 ccm Stickgas bei 20° und 727 mm Druck.
0,1219 g „ 0,2129 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{18}H_{15}N_3S_2$	Gef.
C	54,34	54,76
H	5,66	5,85
N	15,85	15,52
S	24,15	24,00

α-o-Tolyldithiobenzyl-di-c-methylketuret,

$$CH_3.C_6H_4.N{:}C(SC_7H_7).\overset{\textstyle\diagup\!\diagdown}{N}.C(SC_7H_7){:}N.\overset{\textstyle\diagup\!\diagdown}{C}(CH_3)_2.$$

Die Lösung der eben beschriebenen Verbindung in überschüssiger alkoholischer Natronlauge wird mit zwei Äquivalenten Benzylchlorid erhitzt.

Weiße Krystalle, schwer löslich in Alkohol, Schmelzpunkt 83°.

0,1414 g gaben 12,1 ccm Stickgas bei 21° und 727 mm Druck.

	Ber. für $C_{26}H_{27}N_3S$	Gef.
N	9,44	9,26

[1]) Vgl. diese Annalen **275**, 20 (1893) und **348**, 167 (1906); ferner Ber. d. d. chem. Ges. **28**, 1096 (1895).

Digitized by Google

α-o-Tolyldithiomonobenzyl-di-c-methylketuret,

$CH_3.C_6H_4N:C(SH).N.C(SC_7H_7):N.C(CH_3)_2$

oder $CH_3.C_6H_4N:C(SC_7H_7).N.C(SH):N.C(CH_3)_2$.

Aus dem Keturet mit je einem Äquivalent Natronlauge und Benzylchlorid. Weiße Krystalle aus Alkohol, Schmelzp. 192°.

0,1350 g gaben 14,2 ccm Stickgas bei 19° und 746 mm Druck.
0,1499 g „ 16,1 ccm „ „ 26° „ 731 mm „
0,1276 g „ 0,1656 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{19}H_{21}N_3S_2$	Gef.	
N	11,82	11,80	11,48
S	18,2	17,84	

α-o-Tolyldithio-c-phenylalduret,

$CH_3.C_6H_4N:C(SH).N.C(SH):N.CH.C_6H_5$.

22,5 g Tolyldithiobiuret und 10,6 g Benzaldehyd werden mit Salzsäuregas behandelt. Reinigung wie beim Keturet. Gelbliche Blättchen aus Alkohol. Schmelzpunkt 207°.

0,1246 g gaben 0,2818 CO_2 und 0,0562 H_2O.
0,1402 g „ 0,2052 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{16}H_{15}N_3S_2$	Gef.
C	61,34	61,68
H	4,74	5,04
S	20,45	20,12

α-o-Tolyldithiobenzyl-c-phenylalduret,

$CH_3.C_6H_4N:C(SC_7H_7).N.C(SC_7H_7):N.CH.C_6H_5$.

Aus der vorhergehenden Verbindung mit Benzylchlorid und Natronlauge, Schmelzp. 118°, aus Alkohol.

0,1416 g gaben 11,3 ccm Stickgas bei 26° und 733 mm Druck.

	Ber. für $C_{30}H_{27}N_3S_2$	Gef.
N	8,54	8,48

α-o-Tolyldithioformalduret,

$CH_3.C_6H_4N:C(SH).N.C(SH):N.CH_2$.

Aus 22,5 g o-Tolyldithiobiuret und 3 g Formaldehyd in 40prozentiger wäßriger Lösung durch Salzsäuregas.

Digitized by Google

Gelbliche Blättchen aus verdünntem Alkohol, Schmelzpunkt 197°.

0,0920 g gaben 0,1711 CO_2 und 0,0394 H_2O.
0,0972 g „ 15,7 ccm Stickgas bei 22° und 748 mm Druck.

	Ber. für $C_{10}H_{11}N_3S_2$	Gef.
C	50,60	50,70
H	4,68	4,80
N	17,72	17,91

α-o-Tolyldithiobenzylformalduret,

$$CH_3.C_6H_4N:C(SC_7H_7).\overset{\Big|}{N}.\overset{\Big|}{C}(SC_7H_7):N.CH_2.$$

Darstellung wie oben. Weiße Krystalle, Schmelzpunkt 80°.

0,1424 g gaben 13,1 ccm Stickgas bei 25° und 741 mm Druck.

	Ber. für $C_{24}H_{23}N_3S_2$	Gef.
N	10,04	9,95

Mit Acetophenon und Benzophenon konnte o-Tolyldithiobiuret nicht zur Reaktion gebracht werden.

Über Tetraphenyldiimidotetrahydromiazthiol (3, 5-Diphenylimino-4, 2-diphenyl-tetrahydro-1, 2, 4-thiodiazol);

von *Emil Fromm.*

(Auszug aus der Dissertation von *Wilhelm Bitterich.*)

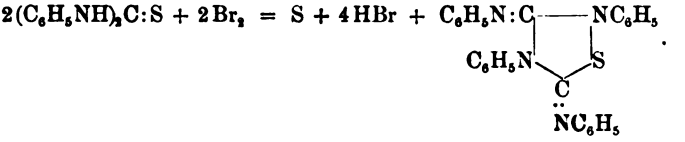
(Eingelaufen am 30. September 1912.)

Das Tetraphenyldiimido-tetrahydromiazthiol ist zuerst von D. S. Hector[1]) durch Oxydation des Diphenylsulfoharnstoffs mittelst Wasserstoffsuperoxyds gewonnen worden.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **23**, 357 (1890).

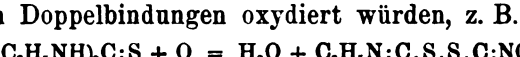
Digitized by Google

Später hat A. Hugershoff dieselbe Verbindung durch Oxydation des Sulfoharnstoffs mit Brom in alkoholischer Lösung erhalten.[1])



Merkwürdigerweise wird der Diphenylsulfoharnstoff durch Brom in Chloroformlösung in einer anderen Weise oxydiert, da hierbei Phenylamidobenzothiazol entsteht[2]):

Man konnte annehmen[3]), daß die substituierten Sulfoharnstoffe in erster Phase zu Disulfiden mit benachbarten Doppelbindungen oxydiert würden, z. B.



Solche Disulfide sind erfahrungsgemäß unbeständig und mußten daher leicht in Bruchstücke zerfallen, welche die Bausteine der Miazthiole sein konnten.

Daher wurde eine Reihe von Versuchen angestellt, um Tetraphenyldiimido-tetrahydromiazthiol aus Stoffen zu erhalten, welche als Bruchstücke der betreffenden Disulfide in Betracht kommen. So wurde versucht, Carbodiphenylimid und Diphenylsulfoharnstoff durch Oxydation zu vereinigen, ferner Diphenylharnstoff und Diphenylsulfoharnstoff zusammenzuoxydieren, endlich aus Triphenylguanidin und Phenylsenföl durch Brom in alkoholischer Lösung die gesuchte Substanz zu erhalten. Es ist indessen in keinem Falle gelungen, den Nachweis zu führen, daß das Miazthiol auf diese Weise entstehe, und so muß man wohl jene Annahme fallen lassen und

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 3121 (1903).

[2]) A. Hugershoff, a. a. O.

[3]) Vgl. Fromm und Heyder, Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 3804 (1909).

Digitized by Google

zu der Überzeugung kommen, daß die Miazthiole direkt, ohne Zwischenprodukte aus den Sulfoharnstoffen entstehen.

Das *Tetraphenyldiimido-tetrahydromiazthiol* erhält man am bequemsten nach der Methode von Hugershoff durch Oxydation mit Brom in alkoholischer Lösung, nur empfiehlt es sich beim Einfließenlassen des Broms gut zu kühlen, da sonst die Oxydation zu weit geht, aller Schwefel abgespalten wird und Triphenylguanidin entsteht. Man reinigt das Miazthiol nach der von Hugershoff gegebenen Vorschrift und erhält es so krystallisiert vom Schmelzp. 136°.

0,1214 g gaben 14,8 ccm Stickgas bei 22° und 742 mm Druck.
0,1086 g „ 0,0590 $BaSO_4$.
0,1006 g „ 0,2738 CO_2 und 0,0430 H_2O.

	Ber. für $C_{26}H_{20}N_4S$	Gef.
C	74,29	74,23
H	4,76	4,78
N	13,34	13,41
S	7,64	7,46

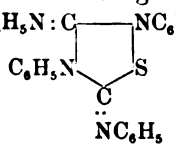
Triphenylguanidin.

Kühlt man bei der Darstellung des Miazthiols nicht gut, oder oxydiert man reines Miazthiol mit Brom in alkoholischer Lösung weiter, so entsteht Triphenylguanidin vom Schmelzp. 143°.

0,1076 g gaben 14,3 ccm Stickgas bei 22° und 740 mm Druck.
0,1056 g „ 14,0 ccm „ „ 21° „ 740 mm „
0,1014 g „ 0,2960 CO_2 und 0,0538 H_2O.

	Ber. für $C_{19}H_{17}N_3$	Gef.
C	79,44	79,61
H	5,92	5,94
N	14,64	14,58

Auch durch starke Salzsäure wird das Miazthiol unter Bildung von Triphenylguanidin aufgespalten.



$+ 2H_2O =$

$S + C_6H_5NH_2 + CO_2 + C_6H_5N{:}C(NHC_6H_5)_2$.

Digitized by Google

Man erhält auch in diesem Falle wieder Triphenylguanidin, Schmelzp. 143°.

0,1104 g gaben 14,6 ccm Stickgas bei 20° und 736 mm Druck.

	Ber. für $C_{19}H_{17}N_3$	Gef.
N	14,64	14,57

Phenylamidobenzothiazol.

Das Miazthiol wird auch durch Eisessig zerlegt. Kocht man Tetraphenyldiimido-tetrahydromiazthiol einige Stunden in Eisessig, so fällt nach dem Versetzen mit Wasser aus der Lösung das bereits bekannte Phenylamidobenzothiazol, Nadeln aus Alkohol, Schmelzp. 159°.

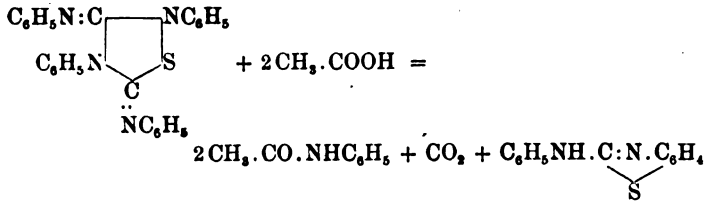
0,1252 g gaben 14,1 ccm Stickgas bei 24° und 745 mm Druck.
0,1090 g „ 0,1114 $BaSO_4$.
0,1142 g „ 0,2894 CO_2 und 0,0496 H_2O.

	Ber. für $C_{13}H_{10}N_2S$	Gef.
C	69,03	69,11
H	4,43	4,86
N	12,40	12,31
S	14,19	14,04

Aus der Mutterlauge dieses Stoffes kann man Acetanilid, Schmelzp. 112°, isolieren.

0,1062 g gaben 9,9 ccm Stickgas bei 21° und 742 mm Druck.

	Ber. für C_8H_9ON	Gef.
N	10,37	10,37



Aus dieser Gleichung ist zu ersehen, daß die Einwirkung von Eisessig nicht nur in einer hydrolytischen Spaltung, sondern auch in der Bildung eines neuen Ringes, des Thiazolringes, besteht. Während nicht nur das vorliegende, sondern auch die anderen hydrierten Miazthiole recht unbeständig sind und ihren Schwefel an

Digitized by Google

Bleioxyd-Natron abgeben, sind die Thiazole gegen dieses Mittel durchaus beständig und schwärzen es auch bei dauerndem Kochen nicht.

Acetylphenylamidobenzothiazol.

Zum Nachweis der Identität des obigen Thiazols wurde dasselbe in sein bereits bekanntes Acetylderivat, Schmelzp. 162°, übergeführt.

0,1194 g gaben 11,7 ccm Stickgas bei 22° und 742 mm Druck.
0,1048 g „ 0,0914 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{15}H_{12}ON_2S$	Gef.
N	10,46	10,78
S	11,97	11,98

Triphenylguanidobenzothiazol.

In der Annahme, daß das Tetraphenyldiimido-tetrahydromiazthiol ähnlichen Spaltungen unterliegen könnte wie die Disulfide mit benachbarten Doppelbindungen, wurde es mit überschüssigem Anilin einige Stunden im Ölbade auf 110° erhitzt. Das Anilin wurde nach dem Erkalten mit Wasserdampf abdestilliert. Der Rückstand wurde nach einigem Stehen fest und zeigte nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol den Schmelzp. 142°.

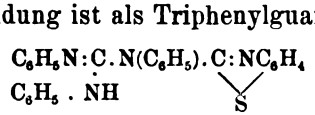
0,1484 g gaben 18,4 ccm Stickgas bei 19° und 730 mm Druck.
0,1088 g „ 0,0612 $BaSO_4$.
0,1154 g gaben 0,3166 CO_2 und 0,0532 H_2O.

	Ber. für $C_{26}H_{20}N_4S$	Gef.
C	74,29	74,82
H	4,76	5,16
N	13,34	13,61
S	7,64	7,73

Der neue Stoff hat dieselbe Zusammensetzung wie das Ausgangsmaterial, unterscheidet sich aber von demselben durch den Schmelzpunkt und hauptsächlich dadurch, daß er ungleich dem Miazthiol kochende Bleioxyd-Natronlösung nicht schwärzt. Das Ausbleiben dieser Reaktion deutet darauf hin, daß hier eine Umlagerung zu einem isomeren Thiazolderivat stattgefunden hat.

Digitized by Google

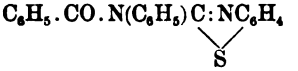
Die neue Verbindung ist als Triphenylguanidobenzothiazol



anzusprechen.

Benzoylphenylamidobenzothiazol.

Einen Beweis für die eben behauptete Konstitution des Triphenylguanidobenzothiazols erhielt man bei dem Versuch, die neue Verbindung nach Schotten und Baumann zu benzoylieren. Dabei entsteht eine Verbindung, welche aus Alkohol krystallisiert und den Schmelzp. 156° zeigt. Dieser Stoff ist aber nicht das Benzoat des Ausgangsmaterials, sondern das eines Spaltungsproduktes; nämlich Benzoylphenylamidobenzothiazol:



0,1122 g gaben 0,0788 $BaSO_4$.
0,1036 g „ 7,9 ccm Stickgas bei 18° und 740 mm Druck.
0,1068 g „ 0,2838 CO_2 und 0,0422 H_2O.

	Ber. für $C_{20}H_{14}ON_2S$	Gef.
C	73,73	72,47
H	4,24	4,42
N	8,49	8,52
S	9,72	9,56

Dasselbe Benzoylphenylamidobenzothiazol entsteht, wenn man Phenylamidobenzothiazol mit Benzoylchlorid und Natronlauge behandelt.

0,1382 g gaben 10,5 ccm Stickgas bei 20° und 747 mm Druck.

	Ber. für $C_{20}H_{14}ON_2S$	Gef.
N	8,49	8,50

Die hydrolytische Spaltbarkeit und die damit zusammenhängende Reaktionsfähigkeit gegen Bleioxyd-Natron hat das Tetraphenyldiimido-tetrahydromiazthiol gemeinsam mit anderen Tetrahydromiazthiolen, wie z. B. mit dem Diphenyldiimidotetrahydromiazthiol, welches bei der Oxydation von Monophenylsulfoharnstoff entsteht.

Digitized by Google

In Thiazolderivate läßt sich indessen die letztere Substanz ungleich dem Tetraphenylderivat nicht überführen.

Nicht hydrierte Miazthiole, wie z. B. das Benzenylazosulfimcarboanilid von Hofmann und Gabriel, sind auch gegen hydrolysierende Mittel, insbesondere gegen Bleioxyd-Natron beständig.

Über Thioderivate der Ketone;

von *Emil Fromm.*

(Eingelaufen am 9. Oktober 1912.)

In einer Reihe von Arbeiten habe ich mich gemeinsam mit Herm. Höller[1]), mit James L. McKee[2]) und mit Walther Lambrecht[3]) mit der Einwirkung von Schwefelwasserstoff in alkalischer (ammoniakalischer) Lösung auf ungesättigte Ketone befaßt.

Das *Duplobenzylidenthioaceton*, welches ich gemeinsam mit Höller[4]) erhalten habe, ist gleichzeitig im Göttinger chemischen Laboratorium auf Veranlassung des Herrn Geh.-Rat Prof. Dr. Wallach (nach dessen gütiger Privatmitteilung) von Herrn Mallison dargestellt worden. Da der letztere etwas abweichende Analysenwerte erhalten hat, ist die Untersuchung hier auf meine Veranlassung abermals von Fritz Haas aufgenommen worden. Dabei hat sich denn zunächst herausgestellt, daß die früher von uns angegebenen Werte in der Tat Fehler enthalten, daß die Analysenzahlen von Mallison der Wahrheit entsprechen, daß aber überall, in Göttingen

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 2982 (1907).
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 3653 (1908).
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 3646 (1908).
[4]) a. a. O.

Digitized by Google

sowohl wie hier ein kleiner Stickstoffgehalt des Ausgangsmaterials übersehen worden ist. In einer kurzen Berichtigung[1]) ist davon bereits Mitteilung gemacht worden. Der mit Zahlen belegte ausführliche Bericht folgt unten.

Auch die mit Lambrecht gemachten Angaben über die Schwefelungsprodukte des Benzalacetophenons bedurften der Erweiterung und, wie sich später herausgestellt hat, auch mehrfacher Berichtigung, um so mehr, als sich unter diesen Stoffen solche finden, welche zueinander im Verhältnis der Stereoisomerie stehen. Die Untersuchungen dieser Stoffe hat Emil Hubert ausgeführt.

Über die Einwirkung von Schwefelalkalien auf Benzalaceton.

Von *Fritz Haas.*

Das zu den Versuchen verwendete Benzalaceton wird nach dem Verfahren von Vorländer[2]) dargestellt, aber vorteilhaft durch Destillation mit Wasserdampf statt durch Vakuumdestillation gereinigt. Das Benzalaceton geht zwar langsam, aber sehr rein bei der Wasserdampfdestillation über.

Duplobenzylidendithioacetonamin

(früher als Duplobenzylidenthioaceton beschrieben).

Die Verschiedenheiten in den analytischen Werten des Stoffes, welcher sich aus Benzalaceton durch Einwirkung von Schwefelammonium bildet, wurden zunächst auf Hydratbildung zurückgeführt. Deshalb wurde das Rohprodukt durch Auflösen in kaltem Chloroform und Fällen mit Alkohol gereinigt. Dadurch gelingt es, den Schmelzpunkt der Substanz, allerdings nur eines recht kleinen Anteils derselben, wesentlich höher zu bringen als bisher und durch sehr häufige Wiederholung des

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **43**, 1759 (1910).

[2]) Diese Annalen **294**, 275 (1897).

Digitized by Google

Verfahrens einen Anteil abzusondern, welcher bei 149 bis 150° schmilzt. Aus den Mutterlaugen der höchstschmelzenden Substanz wurde eine ganze Reihe niederer schmelzender Produkte isoliert, es zeigte sich indessen daß sie alle Werte ergaben, welche mit denen von Wallach und Mallison übereinstimmen und daß nur die niederst schmelzende Fraktion Werte lieferte, wie sie in der Arbeit von Höller angegeben worden sind. Alle Fraktionen enthalten indessen eine geringe Menge Stickstoff, welche theoretisch nur 4,11 Proz. beträgt und bisher übersehen worden ist.

I. Fraktion Schmelzp. 129°.
0,1134 g gaben 0,2958 CO_2 und 0,0766 H_2O.
II. Fraktion, Schmelzp. 137°.
0,1034 g gaben 0,2670 CO_2 und 0,0606 H_2O.
III. Fraktion, Schmelzp. 145°.
0,0961 g gaben 0,2462 CO_2 und 0,0642 H_2O.
0,0886 g „ 0,1224 $BaSO_4$.
IV. Fraktion, Schmelzp. 146°.
0,0966 g gaben 0,2478 CO_2 und 0,0576 H_2O.
V. Fraktion, Schmelzp. 148°.
0,1958 g gaben 7,3 ccm Stickgas bei 23° und 741 mm Druck.

	Ber. für $C_{30}H_{28}S_2N$	Gef.			
C	70.32	71,15	70,43	69,88	69,96
H	6,78	7,56	6,56	7,42	6,67
S	18,79	—	—	18,97	—
N	4,11	—	—	—	4,07

Demnach liegt also eine ganze Reihe von isomeren (vielleicht stereoisomeren) Verbindungen vor, deren vollständige Trennung bisher noch nicht geglückt ist. Alle diese Verbindungen sind Basen, welche mit Säuren Salze bilden, dieselben Salze, welche von Fromm und Höller als Additionsprodukte des sogenannten Duplobenzylidenthioacetons beschrieben worden sind. Da die Isomeren aber sämtlich Stickstoff enthalten, so beruht die Salzbildung derselben auf der Anwesenheit dieses Bestandteils und alle Theorien, welche sowohl von Fromm und Höller

Digitized by Google

als auch von H. von Liebig[1]) über die Struktur dieser Säureadditionsprodukte aufgestellt worden sind, sind gegenstandslos geworden.

Die von Fromm und Höller angegebenen Analysenwerte stimmen sämtlich gut auf die Salze des Duplobenzylidenthioacetonamins. Da damals der Stickstoffgehalt aller dieser Salze übersehen wurde, war man gezwungen, ein Molekül Konstitutionswasser in sämtlichen Salzen anzunehmen. Die Werte für $C_{20}H_{22}S_2 + H_2O$ + Säure sind fast genau dieselben wie für $C_{20}H_{23}NS$ + Säure. Da das Ausgangsmaterial, wie eben erwähnt, ein Gemenge von isomeren Basen ist, so müssen anch die Salze Gemenge isomerer Stoffe sein. Daher kommt es auch wohl, daß die Schmelzpunkte derselben jetzt durchweg etwas höher gefunden worden sind als von Höller. Bei den folgenden Analysen der Salze sind die von Höller veröffentlichten Werte verwendet, ergänzt durch Stickstoffbestimmungen.

Duplobenzylidendithioacetonamin-chlorhydrat, Schmelzp. 238° (früher Duplobenzylidenthioacetonhydrathydrochlorid, Schmelzp. 229°).

0,2195 g gaben 7,35 ccm Stickgas bei 24° und 740 mm Druck.

	Ber. für $C_{20}H_{24}NClS_2$	Gef.	
C	63,53	62,83	63,46
H	6,40	7,14	6,37
S	16,97	16,96	17,00
N	3,72	3,64	
Cl	9,38	9,32	

Duplobenzylidendithioacetonamin-bromhydrat (früher Duplobenzylidenthioacetonhydrathydrobromid, Schmelzp. 230°).

	Ber. für $C_{20}H_{24}NBrS_2$	Gef.
S	15,18	15,30
Br	18,94	18,70

[1]) Journ. prakt. Chem. **76**, 277 (1907).

Digitized by Google

Duplobenzylidendithioacetonamin-sulfat, Schmelzp. 192° (früher Duplobenzylidenthioacetonhydratsulfat, Schmelzp. 186,5°).

0,1950 g gaben 5,60 ccm Stickgas bei 24° und 730 mm Druck.

	Ber. für $C_{20}H_{25}S_2NO_4$	Gef.		
C	54,62	54,82	53,82	54,20
H	5,73	5,77	5,79	5,56
S	21,89	21,01	21,00	—
N	3,19	3,07	—	—

Duplobenzylidendithioacetonamin-nitrat, Schmelzp. 211° (früher Duplobenzylidenthioacetonnitrat, Schmelzp. 197°).

	Ber. für $C_{20}H_{24}S_2N_2O_3$	Gef.		
C	59,36	59,75		
H	5,98	5,27		
S	15,86	16,04	15,97	15,85
N	6,93	6,97	7,86	6,76

Wurden die Salze mit kochendem Alkali gespalten, so erhielten Fromm und Höller ein Spaltungsprodukt vom Schmelzp. 152°, welches sie *Duplobenzylidenthioacetonhydrat* nannten. Auch in diesem Stoff wurde der Stickstoffgehalt übersehen. Spaltete man die Salze mit Ammoniak, so entstand ein „Ammoniakadditionsprodukt" vom Schmelzp. 142°, behandelte man endlich das sogenannte Duplobenzylidenthioaceton mit Ammoniak, so wurde ein zweites „Ammoniakadditionsprodukt" vom Schmelzp. 148° erhalten. Alle diese Stoffe sind aus der Literatur zu streichen; denn alle sind identisch mit dem Ausgangsmaterial, dem Duplobenzylidendithioacetonamin. Die früher angegebenen Analysenwerte stimmen genau auf die Theorie dieses Stoffes und die verschiedenen Schmelzpunkte sind auf dieselbe, vielleicht stereochemische Ursache zurückzuführen wie die verschiedenen Schmelzpunkte des Ausgangsmaterials.

Duplobenzylidenacetonmonosulfid.

Neben der basischen Substanz erhielten Fromm und Höller noch eine neutrale, welche bei 186° schmilzt und Duplobenzylidenoxythioaceton genannt wurde. Die-

Digitized by Google

selbe wurde ursprünglich so isoliert, daß man die oben beschriebenen Salze nach ihrer Darstellung mit Äther extrahierte, und so entstand die Vermutung, daß die neutrale Verbindung lediglich ein Spaltungsprodukt der basischen sei. Diese Annahme ist indessen unrichtig, die neutrale Substanz entsteht *neben, nicht aus* der basischen. Man kann die neutrale Verbindung gelegentlich aus dem Rohprodukt durch Umkrystallisieren gewinnen, sie ist beständig gegen hydrolysierende Mittel, insbesondere gegen Säuren, während die Base gegen diese Mittel unbeständig ist. So erklärt es sich, daß die neutrale Verbindung immer dann beobachtet wurde, wenn die Base mit Säuren, auch Essigsäure, behandelt wurde.

Das Studium dieses Stoffes wurde sehr durch die Beobachtung erleichtert, daß er glatt und als Hauptprodukt entsteht, wenn man statt Schwefelammonium Schwefelnatrium auf Benzalaceton einwirken läßt:

20 g Benzalaceton werden in 50 ccm Alkohol mit einer kalten Lösung von 15 g krystallisiertem Schwefelnatrium in 15 ccm Wasser versetzt. Nach 1—2 Stunden scheidet sich das Reaktionsprodukt in einer Ausbeute von 17—20 g ab und ist nach 1—2 maliger Krystallisation aus Alkohol rein. Dieselbe Verbindung vom Schmelzpunkt 186° erhält man bei Verwendung von Natriumpolysulfid, auch wenn man in eine Lösung des Ketons in Alkohol calcinierte Soda einträgt und Schwefelwasserstoff einleitet.

Die Kohlenstoffbestimmungen von Höller für diese Verbindung sind etwas zu hoch ausgefallen, erneute Analysen zeigen, daß die Werte gut auf die Formel $C_{20}H_{22}O_2S$ eines *Duplobenzylidenacetonmonosulfids* stimmen. Der alte Namen Duplobenzylidenthiooxyaceton ist daher zu streichen.

0,1422 g gaben 0,3854 CO_2 und 0,0860 H_2O.
0,1195 g „ 0,3241 CO_2 „ 0,0771 H_2O.
0,1196 g „ 0,0854 $BaSO_4$.
0,1299 g „ 0,0889 $BaSO_4$.

Digitized by Google

	Ber. für $C_{20}H_{22}SO_2$	Gef.	
C	73,56	73,90	73,97
H	6,79	6,77	7,22
S	9,83	9,85	9,40

Duplobenzylidenacetonmonosulfid-dibromid.

Obwohl wahrscheinlich im Molekül des Monosulfids Doppelbindungen vorhanden sind, wirkt Brom in Chloroformlösung auf dasselbe doch substituierend ein und man erhält ein Dibromid in rhombischen Blättchen aus Alkohol, Schmelzp. 164°, leicht löslich in Chloroform, Benzol und heißem Alkohol. Das Brom dieser Verbindung kann mit Alkali leicht abgespalten werden.

0,1016 g gaben 0,1863 CO_2 und 0,0438 H_2O.
0,1250 g „ 0,0965 AgBr „ 0,0600 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{20}H_{20}SO_2Br_2$	Gef.
C	49,57	50,01
H	4,16	4,82
S	6,62	6,59
Br	33,03	32,83

Duplobenzylidenacetonsulfoxyd.

Sowohl durch 5prozentige Kaliumpermanganatlösung, als auch durch rauchende Salpetersäure, als auch durch die berechnete Menge von 30prozentigem Wasserstoffsuperoxyd in Eisessiglösung wird das Duplobenzylidenacetonmonosulfid zu einem Sulfoxyd, Prismen aus Alkohol oder Eisessig, Schmelzp. 308°, oxydiert. Auch Chromtrioxd ist nicht imstande, das Sulfoxyd weiter zu oxydieren.

a) mittelst $KMnO_4$ gewonnenes Duplobenzylidenacetonsulfoxyd:
0,0997 g gaben 0,2583 CO_2 und 0,0640 H_2O.
0,0942 g „ 0,2412 CO_2 und 0,0610 H_2O.
0,0950 g „ 0,2430 CO_2 „ 0,0662 H_2O.
0,1226 g „ 0,0807 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{20}H_{22}SO_3$		Gef.	
C	70,12	70,66	69,83	69,76
H	6,48	7,18	7,24	7,80
S	9,37	9,04	—	—

Digitized by Google

b) mit H_2O_2 erhaltenes Produkt:

0,1014 g gaben 0,2619 CO_2 und 0,0549 H_2O.

	Ber.	Gef.
C	70,12	70,45
H	6,48	6,05

Duplobenzylidenacetonsulfoxyd-dibromid.

Die vorhergehende Substanz wird ohne Lösungsmittel mit Brom übergossen, die Masse mit Chloroform aufgenommen und das Chloroform wieder verdunstet. Verfilzte Nadeln aus Alkohol, Schmelzp. 214°.

0,1127 g gaben 0,1975 CO_2 und 0,0441 H_2O.
0,1286 g „ 0,0974 AgBr „ 0,0598 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{20}H_{20}SO_3Br_2$	Gef.
C	47,99	47,79
H	4,03	4,38
S	6,41	6,39
Br	31,98	32,23

Duplobenzylidenacetondisulfid.

Versetzt man eine Lösung von Benzalaceton in nicht zu wenig Alkohol mit Ammoniumpolysulfidlösung, so entsteht ein neuer Stoff, welcher aus Alkohol in kurzen Nadeln krystallisiert, bei 125° schmilzt, in Chloroform, Benzol, Alkohol und Eisessig leicht, in kaltem Äther schwer löslich ist. Der Stoff ist bimolekular und entspricht der Formel $C_{20}H_{22}O_2S_2$.

0,1036 g gaben in 10 g Naphthalin 0,205° Schmelzp.-Ern.
0,1061 g „ 0,2604 CO_2 und 0,0604 H_2O.
0,1194 g „ 0,2922 CO_2 „ 0,0675 H_2O.
0,0929 g „ 0,2275 CO_2 „ 0,0551 H_2O.
0,1444 g „ 0,1878 $BaSO_4$.
0,0995 g „ 0,1271 $BaSO_4$.

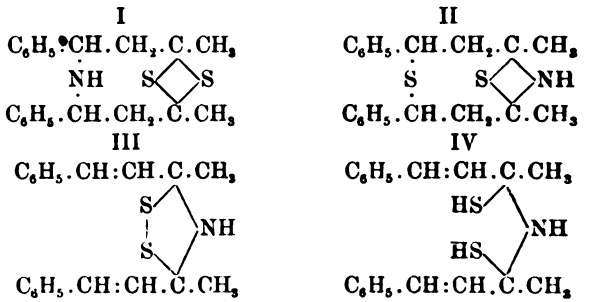
	Ber. für $C_{20}H_{22}O_2S_2$	Gef.		
C	66,98	66,93	66,73	66,79
H	6,19	6,37	6,33	6,64
S	17,89	17,86	17,54	—
M	358		354	

Konstitution der Schwefelungsprodukte des Benzalacetons und Beziehungen derselben zueinander.

Das *Duplobenzylidendithioacetonamin* ist sauerstofffrei; es steht deshalb außer Frage, daß bei der Schwefelung

Digitized by Google

des Ketons der Carbonylsauerstoff ersetzt worden ist. Für diesen Stoff können die folgenden vier Formeln in Betracht gezogen werden:



Läßt man auf Duplobenzylidendithioacetonamin Phenylhydrazin bei einer Temperatur von höchstens 140—150° einwirken, so erhält man neben H_2S und NH_3 lediglich das bekannte *Benzalacetonphenylhydrazon*, Schmelzp. 156°.

0,1034 g gaben 0,3100 CO_2 und 0,0641 H_2O.

	Ber. für $C_{16}H_{16}N_2$	Gef.
C	81,36	81,77
H	6,78	6,93
N	11,86	—

Diese Reaktion zeigt, daß die fragliche Verbindung nicht den Formeln I oder II entsprechen kann, denn in diesem Falle müßte man dimolekulare Hydrazone erwarten, welche entweder 5 Atome Stickstoff oder ein Atom Schwefel enthielten.

Bei der Oxydation sowohl mit Wasserstoffsuperoxyd, als auch mit Jod verwandelt sich das Duplobenzylidendithioacetonamin in das oben beschriebene Duplobenzylidenacetondisulfid, Schmelzp. 125°. Die Analysen I. II und III sind mit dem mittelst Wasserstoffsuperoxyd gewonnenen Stoff, die Analyse IV mit Substanz aus der Jodoxydation gemacht.

I. 0,0868 g gaben 0,2132 CO_2 und 0,0493 H_2O.
II. 0,0764 g „ 0,1870 CO_2 „ 0,0439 H_2O.
III. 0,1228 g „ 0,1634 $BaSO_4$.
IV. 0,1140 g „ 0,2805 CO_2 und 0,0595 H_2O.

Digitized by Google

	Ber. für $C_{20}H_{22}S_2O_2$	Gef. I	II	III	IV
C	66,98	66,99	66,75	—	67,09
H	6,19	6,36	6,43	—	5,84
S	17,89	—	—	18,26	—

Durch diese Oxydationen hat das Duplobenzylidendithioacetonamin nicht nur Wasserstoff, sondern auch Stickstoff verloren. Durch besondere Versuche wurde festgestellt, daß es sich wirklich um eine Oxydation und eine Hydrolyse nebeneinander und nicht etwa lediglich um eine Hydrolyse handelt. Nach dieser Reaktion kommt für das Duplobenzylidendithioacetonamin nur noch die Formel IV in Betracht, gegen welche allerdings der Einwand besteht, daß der Stoff trotz der Anwesenheit zweier Sulfhydrylgruppen in Alkali unlöslich ist.

Für das *Duplobenzylidenacetondisulfid* ergibt sich daraus die Formel:

$$C_6H_5.CH{:}CH.\underset{S}{\overset{|}{C}}OH.CH_3 \qquad CH_3.\underset{S}{\overset{|}{C}}OH.CH{:}CH.C_6H_5$$

Diese Formel steht nicht nur mit allen Synthesen des Stoffes im Einklang, sondern auch mit dem Verhalten desselben; denn er liefert bei der Spaltung mit Alkalien Benzalaceton, bei der Behandlung mit Phenylhydrazin Benzalacetonphenylhydrazon. Allerdings sind die Versuche, den Stoff zu benzoylieren oder zu acetylieren, fehlgeschlagen, es ist also nicht gelungen, die beiden Hydroxylgruppen nachzuweisen.

Feuchtet man Duplobenzylidenacetondisulfid mit etwas Alkohol an und schüttelt man die so vorbehandelte Substanz mit verdünnter Natronlauge, so färbt sich die Lauge nach einigen Stunden unter Polysulfidbildung gelb und das Disulfid hat sich in Duplobenzylidenacetonmonosulfid, Schmelzp. 186°, verwandelt.

0,1106 g gaben 0,2968 CO_2 und 0,0720 H_2O.

	Ber. für $C_{20}H_{22}SO_2$	Gef.
C	73,56	73,19
H	6,79	7,28

Digitized by Google

Wie das Disulfid wird auch das Monosulfid durch Alkali zu Benzalaceton aufgespalten, durch Phenylhydrazin in Benzalacetonphenylhydrazon verwandelt. Ebenso wie beim Disulfid waren auch beim Monosulfid die Hydroxylgruppen weder durch Benzoylierung noch durch Acetylierung nachzuweisen. Demnach sollte dem *Monosulfid* die Formel

$$C_6H_5.CH{:}CH.COH.CH_3 \qquad CH_3.COH.CH{:}CH.C_6H_5$$
$$\text{|}\!\!\text{———}S\text{———}\!\!\text{|}$$

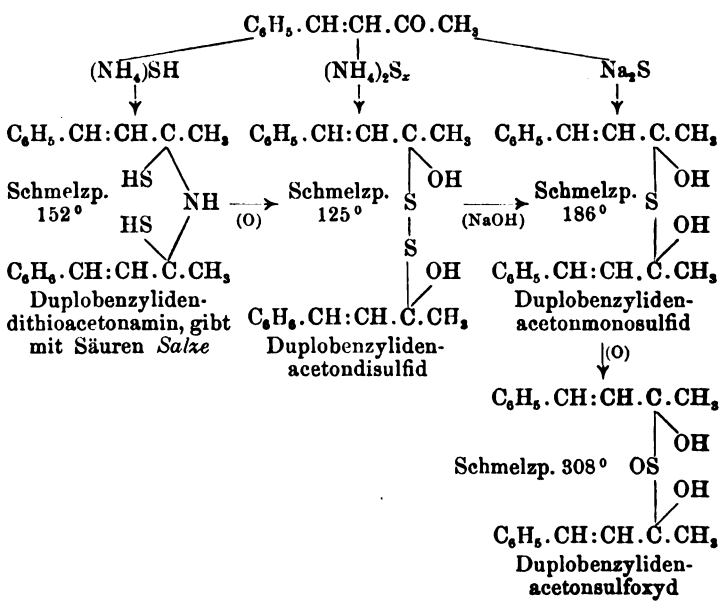
zukommen.

Da auch das *Duplobenzylidenacetonsulfoxyd* bei der Destillation mit verdünnter Natronlauge Benzalaceton zurückliefert, muß demselben die entsprechende Formel:

$$C_6H_5.CH{:}CH.COH.CH_3 \qquad CH_3.COH.CH{:}CH.C_6H_5$$
$$\text{|}\!\!\text{———}SO\text{———}\!\!\text{|}$$

zuerteilt werden.

Die folgende Tabelle wird die Übersicht über die Stoffe, welche bei der Schwefelung des Benzalacetons entstehen und über ihre Beziehungen zueinander erleichtern.



Digitized by Google

Uber die Einwirkung von Schwefelalkalien auf Benzalacetophenon.

Von *Emil Hubert.*

Die beiden amorphen Stoffe, Schmelzp. 96° und 181°, welche von Fromm und Lambrecht beschrieben worden[1]) sind, waren nicht rein. In reinem Zustande schmelzen die Duplobenzalacetonmonosulfide etwas höher, bei 109° und 186°, sind krystallisiert und ergeben analytische Werte, welche zeigen, daß diesen Stoffen eine um ein Molekül Wasser reichere Formel zukommt.

Dieser Mehrgehalt eines Moleküls H_2O macht die bisherigen Ansichten über die Isomerie der beiden Verbindungen hinfällig. Bei der Einwirkung von Schwefelalkalien auf Benzalacetophenon entstehen übrigens noch mehr Stoffe als von Fromm und Lambrecht beobachtet sind; es kommt dabei nicht nur darauf an, ob man erst Ammoniak und dann Schwefelwasserstoff auf das Ausgangsmaterial einwirken läßt, oder umgekehrt, sondern auch auf die Mengen der beiden Reagenzien, insbesondere des Ammoniaks.

Benzalacetophenonsulfhydrat.

Man sättigt eine eiskalte Lösung von 15 g Benzalacetophenon in 100 ccm Alkohol mit Schwefelwasserstoff und fügt hierauf 1 ccm einer 50prozentigen Kalilauge hinzu. Man läßt noch etwa 30 Minuten in Eis stehen und leitet während dieser Zeit Schwefelwasserstoff hindurch. Nun filtrirt man rasch ab, löst in wenig heißem Chloroform und fällt mit warmem Alkohol. Große durchsichtige Schuppen, Schmelzp. 107°, leicht löslich in Benzol, schwerer in Äther.

0,1479 g gaben 0,4019 CO_2 und 0,0770 H_2O.
0,1287 g „ 0,3507 CO_2 „ 0,0706 H_2O.
0,1968 g „ 0,1885 $BaSO_4$.
0,1402 g „ 0,1361 $BaSO_4$.
0,1556 g „ in 9,8 g Naphthalin 0,45° Schmelzp.-Ern.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 3646 (1908).

Digitized by Google

	Ber. für $C_{15}H_{14}SO$	Gef.	
C	74,33	74,11	74,32
H	5,83	5,83	6,14
S	13,24	13,16	13,34
M	242	247	—

Der neue Stoff ist nach der Gleichung:

$$C_{15}H_{12}O + H_2S + C_{15}H_{14}OS$$

entstanden, ist monomolekular und enthält eine Sulfhydrylgruppe, wie aus seiner unten beschriebenen Oxydierbarkeit hervorgeht. Theoretisch kann er den folgenden drei Formeln entsprechen:

I. $C_6H_5.CH{:}CH.\underset{\displaystyle SH}{C}OH.C_6H_5$, II. $C_6H_5.CHSH.CH_2.CO.C_6H_5$,

III. $C_6H_5.CH_2.CHSH.CO.C_6H_5$.

Von diesen Formeln ist die erste nicht nur aus Gründen der Analogie mit dem Benzalaceton vorzuziehen; denn es gelingt nicht das Mercaptan zu einer Sulfosäure zu oxydieren, der Schwefelwasserstoff ist ferner sehr locker gebunden und entweicht bereits beim dauernden Kochen der alkoholischen Lösung des Sulfhydrats und endlich ist sowohl das Sulfhydrat wie auch seine Abkömmlinge recht beständig gegen Phenylhydrazin. Bei der Einwirkung von diesem Mittel auf das Sulfhydrat und seine Derivate erhielt man niemals ein schwefelhaltiges Phenylhydrazon, sondern stets Triphenylpyrazolin, welches auch aus Benzalacetophenon und Phenylhydrazin gebildet wird. Gegen die Formel I kann eingewendet werden, daß sich das Sulfhydrat nur einmal benzoylieren läßt.

Benzalacetophenonsulfhydrat-benzoat.

Aus dem Sulfhydrat mit Benzoychlorid und Natronlauge, kleine Nädelchen aus heißem Alkohol, Schmelzp. 125°.

0,1212 g gaben 0,3380 CO_2 und 0,0562 H_2O.

0,1232 g „ 0,0817 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{22}H_{18}SO_2$.	Gef.
C	76,25	76,05
H	5,24	5,19
S	9,26	9,28

Digitized by Google

UNIVERSITY OF CALIFORNIA

Während das Sulfhydrat von Jod leicht zu einem Disulfid oxydiert wird, läßt sich das Benzoat nicht mehr oxydieren, woraus folgt, daß es der Formel

$$C_6H_5.CH:CH.\underset{\displaystyle SCOC_6H_5}{\underset{|}{C}}OH.C_6H_5$$

entsprechen muß.

Dibenzalacetophenondisulfid.

Eine kaltgesättigte Chloroform-Alkohollösung des Sulfhydrats wird mit Jodtinktur bis zum Bestehenbleiben der Farbe versetzt. Das ausgeschiedene Produkt wird in Chloroform gelöst und in heißen Alkohol geschüttet. Nädelchen, Schmelzp. 159°.

0,1164 g gaben 0,3196 CO_2 und 0,0577 H_2O.
0,1340 g „ 0,1307 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{30}H_{26}S_2O_2$	Gef.
C	74,63	74,88
H	5,43	5,55
S	13,30	13,40

Dasselbe Disulfid erhält man, wenn man eine alkoholische Schwefelnatriumlösung erst mit Schwefel und dann mit Schwefelwasserstoff sättigt und hierzu eine kalte alkoholische Lösung von Benzalacetophenon langsam und unter Durchleiten von Schwefelwasserstoff gibt. In diesem Falle muß das Disulfid durch Waschen mit Schwefelammonium vom beigemengten Schwefel befreit werden, schmilzt aber hierauf gleichfalls bei 159°.

0,1413 g gaben 0,3812 CO_2 und 0,0695 H_2O.
0,1132 g „ 0,3085 CO_2 „ 0,0576 H_2O.
0,2123 g „ 0,2073 $BaSO_4$.
0,1040 g „ 0,1019 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{30}H_{26}O_2S_2$	Gef.	
C	74,63	74,53	74,33
H	5,43	5,50	5,69
S	13,30	13,42	13,46

Das Disulfid ist gegen Alkalien beständig, während das Sulfhydrat von denselben zersetzt wird. Selbst Kochen mit wäßriger Schwefelnatriumlösung verändert

Digitized by Google

das Disulfid nicht. Da es durch Oxydation des Sulfhydrats entstanden ist, muß dem Disulfid die Formel

$$C_6H_5.CH{:}CH.\underset{\displaystyle S}{COH}.C_6H_5 \qquad C_6H_5.\underset{\displaystyle S}{COH}.CH{:}CH.C_6H_5$$

zukommen. Ignaz Bloch hat[1]) durch Addition von Wasserstoffpersulfid an Benzaldehyd ein ganz analoges Produkt $C_6H_5.C(OH).S.S.C(OH).C_6H_5$ erhalten.

Duplobenzalacetophenonmonosulfide.

Zwei solcher Monosulfide haben Fromm und Lambrecht bei der Einwirkung von Schwefelammonium auf Benzalacetophenon bereits erhalten, aber in nicht ganz reinem, amorphem Zustande in Händen gehabt. Man kann nun diese zwei Stoffe auf einem Wege gewinnen, welcher einen Einblick in ihre Konstitution gestattet; denn sie entstehen beide durch die Einwirkung von Alkali auf das Sulfhydrat. Wenig Ammoniak verwandelt das Sulfhydrat in einen Stoff vom Schmelzp. 109°, viel Alkali liefert einen Stoff vom Schmelzp. 186°.

$$2C_{15}H_{14}OS = H_2S + C_{30}H_{26}O_2S.$$

Die Konstitutionsformeln, welche Fromm und Lambrecht früher für diese Verbindungen aufgestellt haben,

$$C_6H_5.CH{:}CH.\underset{\displaystyle C_6H_5.CH{:}CH.}{\overset{\displaystyle S \quad O}{C.C_6H_5}} \qquad \text{und} \qquad C_6H_5.CH{:}CH.\underset{\displaystyle C_6H_5.CH{:}CH.}{\overset{\displaystyle S \quad O}{C.C_6H_5}},$$

sind hinfällig, denn die beiden Stoffe enthalten in reinem Zustand 1 Mol. Wasser mehr als von diesen Formeln gefordert wird. Da die Monosulfide nun durch Abspaltung von Schwefelwasserstoff aus dem Sulfhydrat entstehen, so könnte ihnen eine der Formeln IV, V oder VI zukommen, welche den oben erörterten Formeln I, II und III des Sulfhydrats entsprechen:

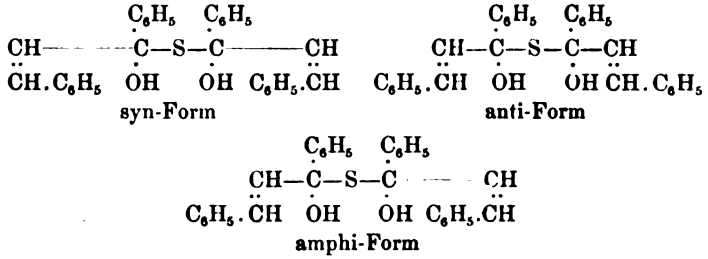
IV. $C_6H_5.CH{:}CH.\underset{\displaystyle S}{COH}.C_6H_5 \qquad C_6H_5.\underset{\displaystyle S}{COH}.CH{:}CH.C_6H_5$

[1]) Journ. prakt. Chem. 82, 477 (1910).

Digitized by Google

V. $C_6H_5.CH.CH_2.CO.C_6H_5$ $C_6H_5.CO.CH_2.CH.C_6H_5$
$\quad\quad\quad

ein Stoff der Formel IV mit seinen zwei Doppelbindungen in drei stereoisomeren Formen auftreten, welche man in Anlehnung an die Bezeichnungen der stereoisomeren Dioxime als syn-, anti- und amphi-Form bezeichnen könnte.



Es erscheint nun als eine sehr wesentliche Stütze der obigen Theorie, daß es gelungen ist, ein *drittes isomeres* Duplobenzalacetonmonosulfid, Schmelzp. 212°, dessen Sulfon bei 276° schmilzt, aufzufinden. Es dürfte das erste Mal sein, daß in der Reihe der Äthylenisomeren syn-, anti- und amphi-Form aufgefunden worden sind.

β-Duplobenzalacetophenonmonosulfid.

Zu einer Lösung des Sulfhydrats in wenig Chloroform gibt man etwa die fünffache Menge 10 prozentigen alkoholischen Ammoniaks und läßt einige Tage stehen. Die ausgeschiedene Substanz wird aus Chloroform und Alkohol umkrystallisiert. Kleine Prismen, Schmelzp. 186°.

0,1191 g gaben 0,3477 CO_2 und 0,0628 H_2O.
0,1467 g „ 0,0753 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{30}H_{26}O_2S$	Gef.
C	79,95	79,62
H	5,82	5,96
S	7,12	7,05

Dieselbe Verbindung erhält man aus 20 g Benzalaceton in 170 ccm Alkohol, wenn man in diese Lösung erst 2 Stunden Ammoniakgas und dann ebensolange Schwefelwasserstoff einleitet und über Nacht stehen läßt.

0,1978 g gaben 0,5780 CO_2 und 0,1074 H_2O.
0,1364 g „ 0,4002 CO_2 „ 0,0749 H_2O.
0,1436 g „ 0,0740 $BaSO_4$.

Digitized by Google

	Ber. für $C_{30}H_{26}SO_2$	Gef.	
C	79,95	79,90	80,02
H	5,82	6,07	6,14
S	7,12	7,08	

Auch bei Verwendung von Schwefelnatrium an Stelle des Ammoniaks bei dem eben erwähnten Verfahren entsteht die β-Verbindung vom Schmelzp. 186°.

0,0959 g gaben 0,2803 CO_2 und 0,0524 H_2O.
0,1200 g „ 0,3523 CO_2 „ 0,0668 H_2O.
0,1206 g „ 0,0606 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{30}H_{26}SO_2$	Gef.	
C	79,95	79,72	80,06
H	5,82	6,11	6,23
S	7,12	6,90	

β-Duplobenzalacetophenonsulfon.

Bei der Oxydation des reinen β-Sulfids entsteht das bereits beschriebene β-Sulfon vom Schmelzp. 216°.

0,1276 g gaben 0,3484 CO_2 und 0,0641 H_2O.

	Ber. für $C_{30}H_{26}O_4S$	Gef.
C	74,65	74,47
H	5,44	5,62

α-Duplobenzalacetophenonsulfid.

1 g 10 prozentiges alkoholisches Ammoniak in 40 ccm Alkohol und 2,4 g Benzalacetophenonsulfhydrat in 10 ccm Chloroform werden vereinigt und einige Tage sich selbst überlassen. Aus einem Gemisch von Chloroform, Alkohol und Äther erhält man 0,8 g reine Substanz vom Schmelzpunkt 109°.

Aus Benzalacetophenon selbst erhält man die α-Verbindung auf die folgende Art. Zu 20 g des Ketons in 200 ccm Alkohol gibt man 1 ccm 50 prozentige Kalilauge und leitet dann ohne Kühlung Schwefelwasserstoff ein. Nach einigen Stunden gießt man von dem am Boden liegenden Öl ab, wäscht mit Alkohol nach und behandelt die zäh gewordene Masse mit Äther. Über Nacht fallen Krystalle aus, welche, wie oben umkrystallisiert, den Schmelzp. 109° zeigen.

Digitized by Google

0,1208 g gaben 0,3551 CO_2 und 0,0637 H_2O.
0,1035 g „ 0,3045 CO_2 „ 0,0558 H_2O.
0,2264 g gaben 0,1168 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{30}H_{26}SO_2$.	Gef.	
C	79,95	80,17	79,69
H	5,82	5,90	6,03
S	7,12	7,09	

Die vom α-Sulfid abgegossene Mutterlauge enthält ein Gemenge von Sulfhydrat und von β-Sulfid.

Löst man 1 g α-Sulfid in 10 ccm Chloroform und versetzt die Lösung mit 40 ccm 10 prozentigem Ammoniak, so erhält man über Nacht etwa 0,7 g β-Sulfid, Schmelzp. 186°.

α-Duplobenzalacetophenonsulfon.

Entsteht nach den Angaben von Fromm und Lambrecht bei der Oxydation des α-Sulfids mit Permanganat und schmilzt bei 198°.

0,1374 g gaben 0,3751 CO_2 und 0,0701 H_2O.

	Ber. für $C_{30}H_{26}O_4S$	Gef.
C	74,65	74,46
H	5,44	5,71

γ-Duplobenzalacetophenonsulfid.

400 ccm einer gesättigten alkoholischen Lösung von wasserfreiem Schwefelnatrium und Schwefel werden mit 30 g Benzalacetophenon in 200 ccm Alkohol versetzt und einige Tage sich selbst überlassen. Der Niederschlag wird nach dem Abfiltrieren zur Entfernung anhaftenden Schwefels mit Schwefelammonium gewaschen und aus Eisessig umkrystallisiert. Schmelzp. 212°. Ausbeute nahezu quantitativ.

0,1571 g gaben 0,4595 CO_2 und 0,0793 H_2O.
0,0857 g „ 0,2521 CO_2 „ 0,0434 H_2O.
0,1576 g „ 0,0820 $BaSO_4$.
0,2078 g „ in 10 g Naphthalin 0,35° Schmelzp.-Ern.

	Ber. für $C_{30}H_{26}SO_2$	Gef.	
C	79,95	79,77	80,22
H	5,82	5,65	5,67
S	7,12	7,15	
M	450	422	

Digitized by Google

γ-Duplobenzalacetophenonsulfon.

Das Sulfid wird in Benzollösung mit wäßriger Permanganatlösung in Gegenwart von etwas Schwefelsäure geschüttelt. Schmelzp. 276° aus viel heißem Eisessig.

0,2452 g gaben 0,1169 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{30}H_{26}SO_4$	Gef.
S	6,65	6,55

Wie die isomeren Sulfone reagiert auch dieses nicht mit Phenylhydrazin.

Dibenzalacetophenonamin.

Während aus dem Benzalaceton durch Schwefelammonium ein stickstoffhaltiges Produkt entsteht, erhält man aus dem Benzalacetophenon bei den oben beschriebenen Versuchen stets stickstofffreie Stoffe. Auch aus dem Additionsprodukt von Ammoniak an Benzalacetophenon, welches Tambor und Wildi[1]) beschrieben haben, gelingt es nicht, Schwefelderivate zu erhalten. Natriumsulfid und Natriumpolysulfid haben auch während längerer Zeit keine Einwirkung auf die Base, durch Schwefelwasserstoff und Salzsäure wurde sie nur in ihr Chlorhydrat übergeführt. Letzteres erhält man rein aus einer Chloroformlösung der Base durch konz. alkoholische Salzsäure. Es zersetzt sich bei raschem Erhitzen bei 178°.

0,1718 g gaben 0,4626 CO_2 und 0,1008 H_2O.
0,1677 g „ 4,65 ccm Stickgas bei 22° und 747 mm Druck.

	Ber. für $C_{30}H_{30}NO_3Cl$	Gef.
C	73,81	73,45
H	6,20	6,57
N	2,88	3,06

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **31**, 349 (1898).

Digitized by Google

Stereoisomerie bei den Abkömmlingen des Phenacylsulfids;

von *Emil Fromm* und *Julius Flaschen.*

(Eingelaufen am 12. Oktober 1912.)

Phenacylsulfid, $C_6H_5.CO.CH_2.S.CH_2.CO.C_6H_5$, haben Tafel und Mauritz[1]) aus Phenacylbromid und Natriumsulfhydrat erhalten. Die Ausbeute kann verbessert und so nahezu quantitativ werden, wenn man bei der Darstellung gut kühlt. 12 g Natrium werden in 200 ccm absolutem Alkohol gelöst und die Lösung mit Schwefelwasserstoff gesättigt. Diese Lösung wird eiskalt allmählich in eine gleichfalls eiskalte Lösung von 100 g Phenacylbromid in 250 ccm absoluten Alkohols gegeben. Unter lebhafter Entwicklung von Schwefelwasserstoff erstarrt das Gemisch zu einem Krystallbrei, welcher abfiltriert, mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert wird. Schmelzp. 77°.

Phenacylsulfid-diphenylhydrazon.

Durch Erhitzen mit Phenylhydrazin in Abwesenheit eines Lösungsmittels haben Tafel und Mauritz das Phenacylsulfid in ein Diphenylhydrazon vom Schmelzpunkt 146—147° übergeführt. Dasselbe Diphenylhydrazon entsteht immer, gleichviel ob man in neutraler oder alkalischer oder saurer alkoholischer Lösung arbeitet. Es ist nicht gelungen ein isomeres Diphenylhydrazon zu gewinnen.

Phenacylsulfid-monophenylhydrazon.

Aus Phenacylsulfid und Phenylhydrazin zu gleichen Molekülen entsteht gleichfalls stets dasselbe Hydrazon, gleichviel ob man in neutraler Lösung oder in Gegen-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **23**, 3474 (1890).

Digitized by Google

wart von etwas Alkali oder in essigsaurer Lösung arbeitet. Gelbliche Nadeln aus Alkohol, Schmelzp. 126°.

0,106 g gaben 0,287 CO_2 und 0,0546 H_2O.
0,1572 g „ 11 ccm Stickgas bei 20° und 732 mm Druck.
0,188 g „ 0,125 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{22}H_{20}ON_2S$	Gef.
C	73,33	73,84
H	5,55	5,72
N	7,77	7,66
S	8,88	9,11

Phenacylsulfid-dioxim.

Es ist nicht gelungen, ein anderes als das bereits von Tafel und Mauritz beschriebene Dioxim, Schmelzpunkt 151°, zu erhalten, obwohl die Darstellung in Gegenwart von Natronlauge, oder von Soda, oder von Natriumacetat oder von Salzsäure vorgenommen wurde.

Wenn man das Phenacylsulfid zum entsprechenden Sulfoxyd und Sulfon oxydierte, so mußte die mittlere neutrale Gruppe —CO.CH_2.S.CH_2.CO— zuletzt in die Gruppe —CO.CH_2.SO_2.CH_2.CO— übergehen, welcher erfahrungsgemäß deutlich saure Eigenschaften zukommen. Es erschien möglich, daß die sauren Eigenschaften dieser Gruppe anziehend und abstoßend auf die Hydrazin- und Hydroxylaminreste wirken könnten und daß es deswegen zur Bildung stereoisomerer Stoffe kommen würde.

Phenacylsulfoxyd, C_6H_5.CO.CH_2.SO.CH_2.CO.C_6H_5.

Die Lösung des Sulfids in Eisessig wird nach dem Verfahren von Hinsberg mit einem kleinen Überschuß von 30prozentigem Wasserstoffsuperoxyd versetzt, einige Tage sich selbst überlassen und zuletzt mit Wasser gefällt. Weiße Blättchen, die sich an der Luft bräunlich färben, Schmelzp. 98°.

0,1100 g gaben 0,2712 CO_2 und 0,0478 H_2O.
0,1310 g „ 0,1098 $BaSO_4$.

Digitized by Google

	Ber. für $C_{16}H_{14}O_3S$	Gef.
C	67,13	67,24
H	4,89	4,82
S	11,18	11,49

Phenacylsulfon, $C_6H_5.CO.CH_2.SO_2.CH_2.CO.C_6H_5$.

Eine Lösung des Sulfids in wenig Benzol wird mit schwach angesäuerter Permanganatlösung unter Kühlung bis zum Bestehenbleiben der roten Färbung geschüttelt. Das neue Sulfon krystallisiert aus Alkohol in weißen Prismen vom Schmelzp. 120°, welche in Eisessig, Benzol, Chloroform und Alkohol leicht, in Äther schwer löslich sind.

0,1846 g gaben 0,4298 CO_2 und 0,0792 H_2O.
0,201 g „ 0,1561 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{16}H_{14}O_4S$	Gef.
C	63,57	63,49
H	4,63	4,76
S	10,59	10,65

Das Sulfon löst sich in starker Schwefelsäure und Salpetersäure und wird durch Wasser unverändert aus diesen Lösungen wieder gefällt. Acetylieren und benzoylieren ließ es sich nicht.

Phenacylsulfondibenzylmercaptol,

$C_6H_5.C(SC_7H_7)_2.CH_2.SO_2.CH_2.C(SC_7H_7)_2.C_6H_5$.

Die Bildung des Mercaptols beweist, daß das Phenacylsulfon als Diketon funktioniert. Phenacylsulfon und überschüssiges Benzylmercaptan werden in Eisessiglösung mit gasförmiger Salzsäure gesättigt und über Nacht sich selbst überlassen. Rhombische Krystalle aus Alkohol, Schmelzp. 110°.

0,116 g gaben 0,2972 CO_2 und 0,053 H_2O.
0,1112 g „ 0,1766 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{44}H_{42}O_2S_5$	Gef.
C	69,29	69,87
H	5,51	5,07
S	20,99	21,76

Digitized by Google

Dimethylphenacylsulfon,

$C_6H_5.CO.CH(CH_3).SO_2.CH(CH_3).CO.C_6H_5$.

Das Phenacylsulfon hat zwei Methylengruppen je zwischen SO_2 und CO. Man erwartete daher, daß es sich viermal methylieren lassen sollte. Indessen ergab der Versuch, daß es nur zwei Methylreste aufnimmt.

Phenacylsulfon wird in absolut alkoholischer Lösung mit je vier Äquivalenten Methyljodid und Natriumäthylat versetzt und kurze Zeit gekocht. Weiße Nadeln aus Alkohol, Schmelzp. 178°.

0,1654 g gaben 0,400 CO_2 und 0,082 H_2O.
0,1096 g „ 0,0772 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{16}H_{16}O_4S$	Gef.
C	65,45	65,95
H	5,45	5,50
S	9,69	9,65

Eine weitere Methylierung gelingt um so weniger, als das dimethylierte Sulfon gegen Alkalien zumal beim Kochen sehr empfindlich ist. Dem Dimethylphenacylsulfon kommt die oben angeführte symmetrische Formel zu, da es, wie in einer folgenden Arbeit gezeigt werden soll, zu Benzoesäure und Diäthylsulfon aufgespalten werden kann. Die Durchführbarkeit der Methylierung zeigt, daß wenigstens zwei der Methylenwasserstoffatome beweglich sind und daß daher dem Sulfon schwach saure Eigenschaften zukommen müssen.

Phenacylsulfondiphenylhydrazone,

$C_6H_5.C(:N.NHC_6H_5).CH_2.SO_2.CH_2.C(:N.NHC_6H_5).C_6H_5$.

Erstes Phenacylsulfondiphenylhydrazon.

Aus den berechneten Mengen beider Komponenten in kochendem Eisessig; gelbe Nadeln aus Eisessig, Schmelzpunkt 148°.

0,1366 g gaben 0,3490 CO_2 und 0,0702 H_2O.
0,2508 g „ 26,0 ccm Stickgas bei 25° und 747 mm Druck.
0,1812 g „ 0,0910 $BaSO_4$.

Digitized by Google

	Ber. für $C_{28}H_{26}O_2N_4S$	Gef.
C	69,70	69,67
H	5,39	5,71
N	11,60	11,30
S	6,64	6,84

Bei 148° schmilzt das Diphenylhydrazon nur, so lange man es aus Eisessig umkrystallisiert, verwendet man an Stelle des sauren ein neutrales Lösungsmittel, d. h. versucht man den Stoff aus Alkohol umzukrystallisieren, oder ihn in Benzol zu lösen und mit Petroläther auszufällen, so steigt der Schmelzpunkt auf 160°.

Zweites Phenacylsulfondiphenylhydrazon.

A. *Alkoholhaltig.* Man krystallisiert das Hydrazon vom Schmelzp. 148° aus Alkohol um und erhält so eine alkoholhaltige Verbindung vom Schmelzp. 160° (Anal. I).

Dieselbe Verbindung erhält man in hellgelben Nadeln vom Schmelzp. 160° aus Phenacylsulfon und Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung in Gegenwart einiger Tropfen Natronlauge (Anal. II).

I. 0,109 g gaben 0,2718 CO_2 und 0,056 H_2O.
0,1062 g „ 10,3 ccm Stickgas bei 20° u. 738 mm Druck.
0,2065 g „ 0,104 $BaSO_4$.
II. 0,1092 g „ 0,2734 CO_2 und 0,0558 H_2O.
0,1256 g „ 11,8 ccm Stickgas bei 22° u. 737 mm Druck
0,103 g „ 0,0512 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{28}H_{26}O_2N_4S + C_2H_6O$	Gef. I	Gef. II
C	68,18	68,00	68,29
H	6,06	5,70	5,67
N	10,60	10,71	10,26
S	6,06	6,87	6,81

B. *Alkoholfrei.* Man erhitzt das alkoholhaltige Dihydrazon im Trockenschranke auf 120°, wodurch der Schmelzpunkt nicht beeinflußt wird (Anal. I).

Dasselbe alkoholfreie Produkt kann man erhalten, wenn man das Phenacylsulfondiphenylhydrazon vom Schmelzp. 148° in Benzol löst und mit Petroläther fällt (Anal. II).

Digitized by Google

I. 0,1214 g gaben 0,310 CO_2 und 0,057 H_2O.
0,102 g „ 10,4 ccm Stickgas bei 17° u. 729 mm Druck.
0,2154 g „ 0,103 $BaSO_4$.
II. 0,1238 g „ 0,3154 CO_2 und 0,0644 H_2O.
0,1626 g „ 16,4 ccm Stickgas bei 19° u. 746 mm Druck.
0,1976 g „ 0,101 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{28}H_{26}O_2N_4S$	Gef. I	Gef. II
C	69,70	69,65	69,41
H	5,39	5,21	5,77
N	11,60	11,26	11,32
S	6,64	6,55	7,00

Krystallisiert man das zweite Phenacyldiphenylhydrazon, Schmelzp. 160°, aus Eisessig um, so verwandelt es sich sofort wieder in das erste, Schmelzp. 148°.

Drittes Phenacylsulfondiphenylhydrazon.

Die ersten beiden Hydrazone entstehen in saurer und alkalischer Lösung, das dritte in neutraler. Erhitzt man Phenacylsulfon mit Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung ohne Zusatz, so entsteht das dritte Dihydrazon, indessen immer — auch dann, wenn ein Überschuß von Phenylhydrazin verwendet wird — neben einer beträchtlichen Menge eines Monophenylhydrazonanhydrides. Läßt man die Mutterlauge des Anhydrides 24 Stunden stehen, so scheiden sich gelbliche Nadeln, Schmelzp. 170°, des neuen Dihydrazons aus. Sie enthalten 1 Mol. Krystallalkohol, der ohne Änderung des Schmelzpunktes bei 120° fortgeht.

0,107 g gaben 0,267 CO_2 und 0,064 H_2O.
0,1992 g „ 19,0 ccm Stickgas bei 25° und 732 mm Druck.
0,1156 g „ 0,052 $BaSO_4$.
0,179 g verloren bei 120° 0,015 g.

Ber. für $C_{28}H_{26}O_2N_4S + C_2H_6O$		Gef.
C	68,18	68,05
H	6,06	6,64
N	10,60	10,44
S	6,06	6,18
Alkohol	8,71	8,37

Digitized by Google

Die dritte Modifikation des Dihydrazons ist die unbeständigste; krystallisiert man sie aus alkalisch gemachtem Alkohol um, so verwandelt sie sich in das Dihydrazon vom Schmelzp. 148°, kocht man sie aber mit Eisessig, so verliert sie einen Hydrazinrest und Wasser und verwandelt sich in das bereits genannte Monophenylhydrazonanhydrid.

Phenacylsulfonmonophenylhydrazone.

Phenacylsulfonmonophenylhydrazonanhydrid.

Das Anhydrid entsteht, wie bereits erwähnt, immer, wenn man Phenacylsulfon mit Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung unter Rückfluß erhitzt, quantitativ, wenn die auf das Monohydrazon berechneten Mengen angewendet werden. Dieselbe Verbindung erhält man aus dem Dihydrazon vom Schmelzp. 170° durch Kochen mit Eisessig. Krystalle aus Alkohol, Schmelzp. 187°.

0,1056 g gaben 0,2716 CO_2 und 0,0556 H_2O.
0,2148 g „ 14,8 ccm Stickgas bei 24° und 742 mm Druck.
0,0778 g „ 0,0453 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{22}H_{18}O_2N_2S$	Gef.
C	70,58	70,15
H	4,81	5,85
N	7,48	7,51
S	8,55	7,98

Phenacylsulfonmonophenylhydrazon.

Sowohl wenn man das Anhydrid aus Eisessig umkrystallisiert, als auch wenn man gleiche Moleküle Phenacylsulfon und Phenylhydrazin in Eisessig kocht, erhält man das neue Hydrazon in gelben Nadeln, Schmelzp. 193°, die ohne Veränderung aus Alkohol umkrystallisiert werden können.

0,1086 g gaben 0,269 CO_2 und 0,049 H_2O.
0,0996 g „ 6,6 ccm Stickgas bei 20° und 736 mm Druck.
0,1026 g „ 0,0598 $BaSO_4$.

Digitized by Google

	Ber. für $C_{22}H_{20}O_2N_2S$	Gef.
C	67,34	67,55
H	5,10	5,01
N	7,14	7,30
S	8,16	7,98

Beide Monohydrazone werden beim Kochen mit Phenylhydrazin in Eisessiglösung in das erste Dihydrazon vom Schmelzp. 148° übergeführt. Andere derartige Umwandlungen konnten bisher nicht beobachtet werden.

Konfigurationen der Hydrazone.

Einem Monohydrazon, welches Wasser abspaltet, kann nur die syn-Form (I) zukommen. In dieser Form ist

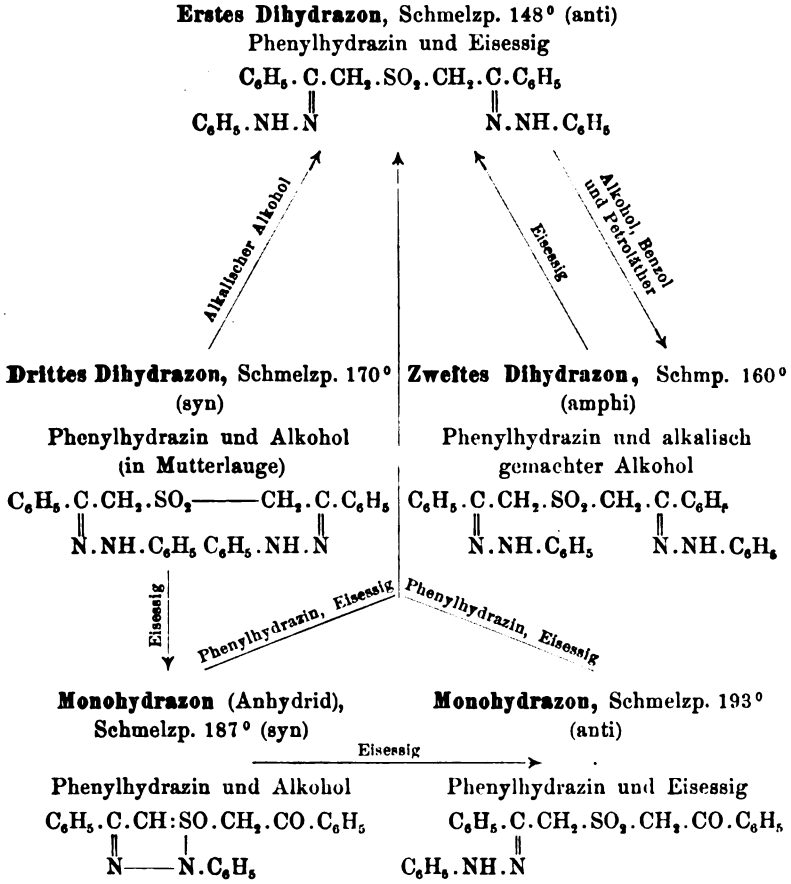
I. $C_6H_5.C.CH_2.SO_2.CH_2.CO.C_6H_5$
$\quad\quad\quad

das Anhydrid übergehen und sich insbesondere durch Umkrystallisieren aus Alkohol wieder in das Anhydrid verwandeln lassen. Da dies nicht der Fall ist und sich der Stoff vom Schmelzp. 193° in keiner Weise verändert, so ist der Schluß berechtigt, daß hier das anti-Phenacylsulfonmonophenylhydrazon (V) vorliegt.

V. $C_6H_5.C.CH_2.SO_2.CH_2.CO.C_6H_5$
$\quad\quad\quad

kann einstweilen nicht entschieden werden. Das Dihydrazon vom Schmelzp. 160° ist jedenfalls das beständigere und steht der anti-Form, Schmelzp. 148°, am nächsten, da es aus derselben entsteht und in sie wieder zurückverwandelt werden kann. Daher darf man wohl die Vermutung aussprechen, daß dieser Stoff der amphi-Form (VIII) entspricht und daß demnach die unbeständigste Verbindung, Schmelzp. 170°, die sterisch am meisten behinderte syn-Form (VII) darstellt.

Die folgende Tabelle gibt eine Übersicht über die Beziehungen der Hydrazone zueinander:



Digitized by Google

Phenacylsulfondioxime.

Erstes Phenacylsulfondioxim (Phenacylsulfondioximanhydrid).

Aus Phenacylsulfon und zwei Äquivalenten Hydroxylaminchlorhydrat und zwei oder mehr Äquivalenten Soda oder Natriumacetat durch Kochen in alkoholischer Lösung. Weiße Nadeln aus Alkohol, Schmelzp. 167°, löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig.

0,1814 g gaben 0,4082 CO_2 und 0,0856 H_2O.
0,189 g „ 14,7 ccm Stickgas bei 26° und 748 mm Druck.
0,1044 g „ 0,0821 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{16}H_{14}O_2N_2S$	Gef.
C	61,15	61,37
H	4,46	5,24
N	8,92	8,45
S	10,18	10,78

Obwohl ein Anhydrid, löst sich dieser Stoff in Alkali und wird aus dieser Lösung durch Säuren unverändert wieder gefällt.

Acetylphenacylsulfonmonoxim.

Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid verliert das Anhydrid einen Hydroxylaminrest und wird am anderen acetyliert. Weiße Nadeln aus Alkohol, Schmelzp. 110°, löslich in Alkohol und Benzol.

0,1228 g gaben 0,2696 CO_2 und 0,0589 H_2O.
0,1686 g „ 6,2 ccm Stickgas bei 23° und 747 mm Druck.
0,1044 g „ 0,0685 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{18}H_{17}O_5NS$	Gef.
C	60,16	59,86
H	4,73	5,32
N	3,88	4,05
S	8,91	9,02

Dasselbe Acetylphenacylsulfonmonoxim entsteht bei der Acetylierung der beiden unten zu beschreibenden Phenacylsulfonmonoxime.

Zweites Phenacylsulfondioxim.

Aus Phenacylsulfon, überschüssigem Hydroxylaminchlorhydrat und einem Tropfen Salzsäure in kochender

Digitized by Google

alkoholischer Lösung. Weiße Nadeln aus Alkohol, Schmelzpunkt 204°, löslich in Benzol, Eisessig und Alkali, und aus letzterer Lösung durch Säuren unverändert wieder fällbar.

0,1612 g gaben 0,3424 CO_2 und 0,0704 H_2O.
0,1616 g gaben 11,9 ccm Stickgas bei 20° und 746 mm Druck.
0,081 g „ 0,0583 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{16}H_{16}O_4N_2S$	Gef.
C	57,80	57,92
H	4,82	4,85
N	8,42	8,22
S	9,62	9,94

Dieser Stoff ist nicht anhydrisiert und gegen Essigsäureanhydrid beständiger.

Monoacetylphenacylsulfondioxim.

Aus dem Dioxim vom Schmelzp. 204° durch Kochen mit Essigsäureanhydrid; Nadeln aus Alkohol, Schmelzpunkt 158°, löslich in Benzol. In diesem Falle ist kein Hydroxylaminrest abgespalten, aber nur einer acetyliert worden.

0,1004 g gaben 0,212 CO_2 und 0,0438 H_2O.
0,1948 g „ 13,6 ccm Stickgas bei 22° und 752 mm Druck.
0,1068 g „ 0,0668 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{18}H_{18}O_5N_2S$	Gef.
C	57,75	57,58
H	4,81	4,84
N	7,48	7,78
S	8,55	8,58

Drittes Phenacylsulfondioxim.

Phenacylsulfon wird mit zwei Äquivalenten Hydroxylaminchlorhydrat und einem Äquivalent Calciumcarbonat unter fortwährendem Durchleiten von CO_2 in alkoholischer Lösung erhitzt. Beim Erkalten krystallisiert zuerst etwas Monoxim, Schmelzp. 173°, welches unten beschrieben wird, aus. Aus der Mutterlauge fällt Wasser das Dioxim. Das dritte Dioxim krystallisiert aus Alkohol in Nadeln, welche 2 Mol. Äthylalkohol enthalten, löst sich gleichfalls in Alkali und wird durch Säuren aus

Digitized by Google

diesen Lösungen unverändert wieder gefällt. Schmelzpunkt 190°.

0,0904 g gaben 0,1886 CO_2 und 0,0508 H_2O.
0,1732 g „ 10,8 ccm Stickgas bei 27° und 738 mm Druck.
0,101 g „ 0,0562 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{16}H_{16}O_4N_2S + 2C_2H_6O$	Gef.
C	56,60	56,89
H	6,60	6,24
N	6,60	6,64
S	7,54	7,63

Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid liefert das dritte Dioxim ein neues Acetylderivat, Schmelzp. 146°, welches bisher aus Substanzmangel nicht analysiert werden konnte.

Erstes Phenacylsulfonmonoxim.

Aus gleichen Molekülen Phenacylsulfon, Hydroxylaminchlorhydrat und Soda oder Natriumacetat beim Kochen unter Rückfluß. Weiße Nadeln, Schmelzp. 144°.

0,118 g gaben 0,261 CO_2 und 0,0522 H_2O.
0,1254 g „ 4,8 ccm Stickgas bei 19° und 742 mm Druck.

	Ber. für $C_{16}H_{15}O_4NS$	Gef.
C	60,56	60,32
H	4,73	4,91
N	4,32	4,27

Bei der Acetylierung dieser Verbindung entsteht das oben beschriebene Monoacetylmonoxim, Schmelzp. 110°. Mit überschüssigem Hydroxylaminchlorhydrat und Soda verwandelt sich das Monoxim vom Schmelzp. 144° in das Dioximanhydrid vom Schmelzp. 167°. Kocht man dagegen dasselbe Monoxim mit Hydroxylamin und Calciumcarbonat, so entsteht das Dioxim vom Schmelzp. 204°.

Zweites Phenacylsulfonmonoxim.

Gleiche Moleküle Phenacylsulfon, Hydroxylaminchlorhydrat und Calciumcarbonat werden in Alkohol unter Rückfluß erhitzt. Krystallalkoholhaltige Nadeln aus Alkohol, Schmelzp. 173°. Bei 120° verliert der Stoff seinen Krystallalkohol, ohne indes seinen Schmelzpunkt zu ändern.

Digitized by Google

0,1944 g gaben 0,426 CO_2 und 0,104 H_2O.
0,1212 g „ 4,2 ccm Stickgas bei 25° und 746 mm Druck.
0,218 g verloren bei 120° 0,027.

Ber. für $C_{16}H_{15}O_4NS + C_2H_6O$		Gef.
C	59,50	59,76
H	5,78	5,94
N	3,85	3,77
Alkohol	12,67	12,38

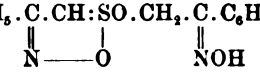
Auch dieses Monoxim verwandelt sich bei der Behandlung mit Essigsäureanhydrid in das bereits erwähnte Monoacetylmonoxim vom Schmelzp. 110°.

Vom ersten Monoxim unterscheidet sich das zweite aber besonders dadurch, daß es bei der Behandlung mit Hydroxylamin stets das Dioximanhydrid vom Schmelzpunkt 167° liefert, gleichviel ob man Soda oder Calciumcarbonat bei der Darstellung zusetzt.

Konfiguration der Oxime.

Sämtliche von der Theorie vorauszusehende Oxime, nämlich zwei Monoxime und drei Dioxime sind im vorstehenden beschrieben. Mit Sicherheit kann aber bisher nur die Konfiguration einer einzigen Verbindung, des Dioximanhydrids, bestimmt werden.

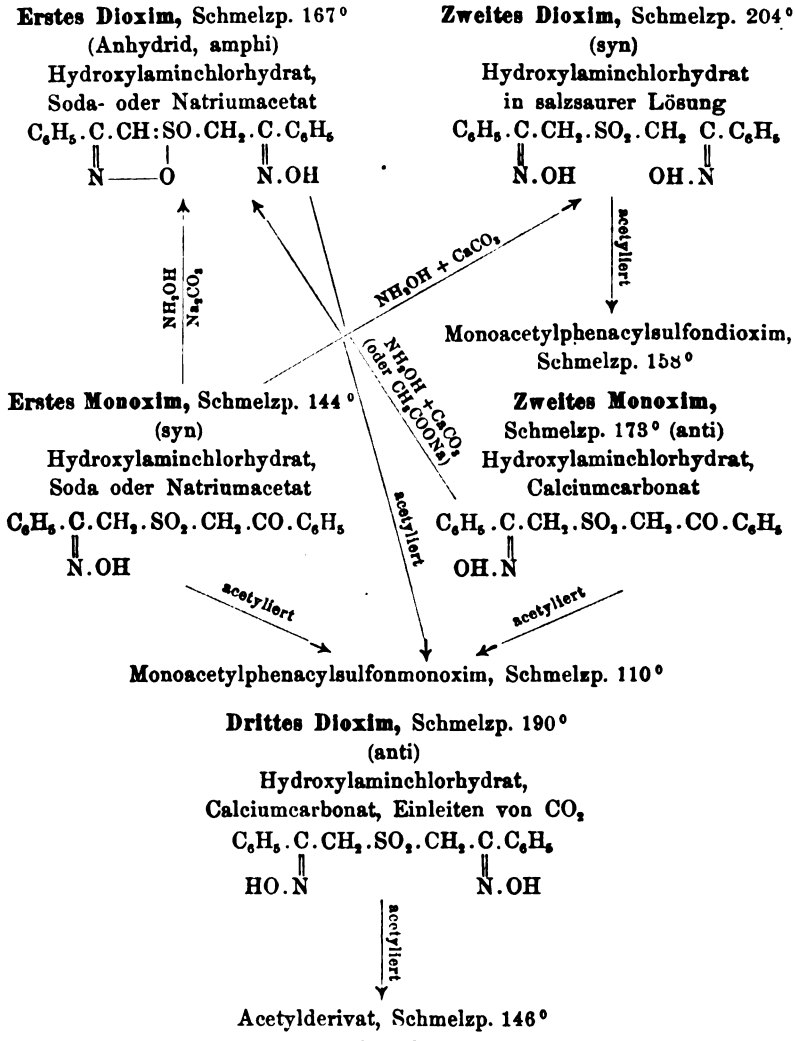
Das Dioximanhydrid vom Schmelzp. 167° entsteht aus beiden Monoximen durch Einwirkung von Hydroxylamin. Aus der syn-Form und aus der anti-Form gleichzeitig kann aber nur die amphi-Form entstehen, so daß dem Dioximanhydrid die folgende Formel zukommen muß.



Die Anhydridbildung kann in diesem Falle auch nur von dem nach innen gerichteten Hydroxylaminrest ausgehen. Der freie, nicht zur Anhydridbildung verwendete Hydroxylaminrest würde es erklären, daß die Verbindung in Alkali ohne Konfigurationsänderung löslich ist. Für die übrigen Formen sind wir bisher lediglich auf Vermutungen angewiesen, welche sich darauf gründen könnten, daß sowohl die Hydroxylaminreste als auch das Mittelstück

Digitized by Google

des Phenacylsulfonmoleküls saurer Natur sind und daß sich die sauren Reste in stark saurer Lösung abstoßen könnten. In diesem Falle käme man zu dem in der folgenden Tabelle gegebenen Bilde, welches auch die gegenseitigen Beziehungen der Oxime, soweit sie bisher erkannt sind, wiedergibt.



Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Digitized by Google

Abkömmlinge des Äthylenmercaptans, $SH.CH_2.CH_2.SH$, Dithioäthylens $SH.CH:CH.SH$ und des Dithioacetylens $SH.C:C.SH$;

von *Emil Fromm*, *Hans Benzinger* und *Fritz Schäfer*.

(Eingelaufen am 18. Oktober 1912.)

Das Äthylenmercaptan ist durch die Untersuchungen von Werner[1]), Löwig und Weidmann[2]), V. Meyer[3]) und Fasbender[4]) bekannt. Weder das Dithioäthylen (die tautomere Form des geschwefelten Glykolaldehyds $S:CH.CH_2.SH$) noch das Dithioacetylen (die tautomere Form des Dithioglyoxals $S:CH.CH:S$) sind bisher dargestellt worden. Abkömmlinge aller drei zweiwertigen Mercaptane wurden aus Äthylenbromid und Dichloräthylen gewonnen. Daß der letztere Stoff mit Mercaptiden reagiert, geht aus der Synthese der Äthylen-bis-thiosalicylsäure[5]) hervor, welche zur Bereitung von Thioindigo dient.

Diäthyldithioäthylen, $C_2H_5.S.CH:CH.S.C_2H_5$.

12,4 g Äthylmercaptan und 20 g Kaliumhydroxyd in 50 g Alkohol werden tropfenweise mit 9,6 g Dichloräthylen versetzt. Nach Ablauf der freiwilligen Reaktion wird noch eine halbe Stunde unter Rückfluß erhitzt. Aus dem Reaktionsprodukt fällt Wasser ein Öl, Sdp. 170° bei 13 mm, welches sich bei der Destillation unter Atmosphärendruck zersetzt.

0,2046 g gaben 0,3647 CO_2 und 0,1499 H_2O.
0,1760 g „ 0,5558 $BaSO_4$.

[1]) Jahresber. **1862**, 424.
[2]) Diese Annalen **36**, 322 (1840).
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **19**, 3264 (1886).
[4]) Ber. d. d. chem. Ges. **20**, 461 (1887).
[5]) D. R.-P. 205324.

Digitized by Google

	Ber. für $C_6H_{12}S_2$	Gef.
C	48,58	48,61
H	8,15	8,19
S	43,27	43,36

Versuche an das Diäthyldithioäthylen Brom zu addieren, führten nicht zu reinen Stoffen, da neben der Addition gleichzeitig eine Substitution einhergeht.

Dibenzyldithioäthylen, $C_6H_5.CH_2.S.CH:CH.S.CH_2.C_6H_5$.

37 g Benzylmercaptan in 400 ccm 7,5 prozentiger alkokolischer Kalilauge werden zum Sieden erhitzt und allmählich mit 20 g Dichloräthylen versetzt. Man kocht dann 7 Stunden unter Rückfluß, filtriert heiß vom Chlorkalium ab und läßt erkalten. So erhält man lange weiße Nadeln, Schmelzp. 61° aus viel Alkohol oder Eisessig.

0,0966 g gaben 0,2500 CO_2 und 0,0514 H_2O.
0,1172 g „ 0,2022 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{16}H_{16}S_2$	Gef.
C	70,55	70,58
H	5,92	5,93
S	23,55	23,68

Bei der trockenen Destillation zersetzt sich das Dibenzyldithioäthylen; als Zersetzungsprodukte konnten Schwefelwasserstoff, Toluol, Benzylmercaptan und Stilben isoliert werden.

Dibenzyldithioäthylendibromid,
$C_6H_5.CH_2.S.CHBr.CHBr.S.CH_2.C_6H_5$.

Aus Dibenzyldithioäthylen und Brom in berechneter Menge, beide in Schwefelkohlenstoff gelöst. Man vereinigt beide Lösungen allmählich und verdunstet das Lösungsmittel bei Zimmertemperatur. Weiße Nadeln aus Äther, Schmelzp. 73—74°.

0,1649 g gaben 0,1432 AgBr.

	Ber. für $C_{16}H_{16}Br_2S_2$	Gef.
Br	37,01	36,96

Das Dibromid zersetzt sich schon im Verlauf einer halben Stunde freiwillig, rascher noch im Vakuum.

Digitized by Google

Auch Chlorwasserstoff wird vom Dibenzyldithioäthylen addiert, es ist indessen nicht gelungen, das sehr unbeständige Additionsprodukt rein darzustellen.

Dibenzyldithioacetylen, $C_6H_5.CH_2.S.C{:}C.S.CH_2.C_6H_5$.

Frisch bereitetes Dibenzyldithioäthylendibromid (5 g) wird 10 Minuten lang mit überschüssiger Kalilauge in 75 ccm Alkohol erhitzt. Man filtriert die rote Lösung heiß vom Bromkalium ab und gewinnt beim Erkalten des Filtrats die neue Verbindung. Längeres Erhitzen liefert nicht krystallisierende Stoffe. Strohgelbe, matte Nadeln oder fleischfarbige, glänzende Blättchen aus Alkohol, Schmelzp. 53°.

0,1144 g gaben 0,2973 CO_2 und 0,0556 g H_2O.
0,0815 g „ 0,1426 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{16}H_{14}S_2$	Gef.
C	71,05	70,90
H	5,22	5,43
S	23,74	24,02

Dibenzyldithioäthan, $C_6H_5.CH_2.S.CH_2.CH_2.S.CH_2.C_6H_5$.

Aus den berechneten Mengen Äthylenbromid und Natriumbenzylmercaptid, Nadeln, Schmelzp. 38° aus Alkohol.

0,1881 g gaben 0,4842 CO_2 und 0,1142 H_2O.
0,1528 g „ 0,2603 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{16}H_{18}S_2$	Gef.
C	70,01	70,19
H	6,61	6,77
S	23,28	23,39

Dibenzyldisulfoxyäthan, $C_6H_5.CH_2.SO.CH_2.CH_2.SO.CH_2.C_6H_5$.

Man trägt Dibenzyldithioäthan in abgekühlte Salpetersäure (D = 1,34) allmählich ein und fällt nach 2 Stunden mit Wasser. Weiße Blättchen aus 50prozentiger Essigsäure, Schmelzp. 198°.

0,1804 g gaben 0,4153 CO_2 und 0,1014 H_2O.

	Ber. für $C_{16}H_{18}S_2O_2$	Gef.
C	62,69	62,78
H	5,92	6,27

Digitized by Google

Dibenzyldisulfonäthan, $C_6H_5.CH_2.SO_2.CH_2.CH_2.SO_2.CH_2.C_6H_5$.

Durch Oxydation des Sulfoxyds mit 5 prozentiger Permanganatlösung oder durch Oxydation des Sulfids mit Chromtrioxyd in Eisessig. Perlmutterglänzende Blättchen aus Anilin, welche bei 304° anfangen zu sublimieren und in Eisessig unlöslich sind.

0,1770 g gaben 0,3690 CO_2 und 0,0860 H_2O.

	Ber. für $C_{16}H_{18}S_2O_4$	Gef.
C	56,77	56,85
H	5,36	5,43

o-Dinitrodiphenyldithioäthylen,

$NO_2.C_6H_4.S.CH:CH.S.C_6H_4.NO_2$.

30 g o-Nitrothiophenol und 20 g Ätzkali in 100 ccm Alkohol werden allmählich mit der berechneten Menge Dichloräthylen versetzt. Man kann auch vorteilhaft[1]) statt des Mercaptans das etwas leichter zu beschaffende Disulfid nehmen. Nach Ablauf der freiwilligen Reaktion wird eine Stunde auf dem Wasserbade erhitzt. Gelbe, goldglänzende Blättchen aus Anilin, Schmelzp. 215°, schwer löslich in den meisten Mitteln.

0,1444 g gaben 0,2025 $BaSO_4$.
0,1579 g „ 0,2901 CO_2 und 0,0453 H_2O.
0,1500 g „ 11,9 ccm Stickgas bei 23° und 732 mm Druck.

	Ber. für $C_{14}H_{10}S_2N_2O_4$	Gef.
C	50,26	50,07
H	3,01	3,28
S	19,18	19,25
N	8,39	8,56

o-Dinitrodiphenyldithioäthylendibromid,

$NO_2.C_6H_4.S.CHBr.CHBr.S.C_6H_4.NO_2$.

Das vorhergehende Produkt wird in Chloroform suspendiert und mit der berechneten Menge Brom versetzt. Das neue Dibromid geht in Lösung und wird aus derselben durch Alkohol niedergeschlagen. Zitronengelbe Prismen aus Chloroform durch Alkohol, Schmelzp. 132°.

[1]) Vgl. Fromm und Wittmann, Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 2264 (1908).

Digitized by Google

0,1992 g gaben 0,1897 $BaSO_4$.
0,2016 g „ 10,35 ccm Stickgas bei 23° und 744 mm Druck.

	Ber. für $C_{14}H_{10}S_2N_2O_4Br_2$	Gef.
S	12,97	13,07
N	5,68	5,62

o-Dinitrodiphenyldithioacetylen, $NO_2.C_6H_4.S.C{:}C.S.C_6H_4.NO_2$.

2 g des Dibromids in 150 ccm Alkohol werden tropfenweise mit alkoholischer heißer Kalilauge versetzt. Jeder einfallende Tropfen erzeugt eine vorübergehende rote Färbung, deren Bestehenbleiben das Ende der Reaktion anzeigt. Man filtriert heiß, entfernt das Bromkalium durch Wasser. Gelbe Nadeln aus Chloroform, Schmelzp. 225°, welche beim Erhitzen über die Schmelztemperatur explodieren.

0,1690 g gaben 0,2391 $BaSO_4$.
0,1624 g „ 12,9 ccm Stickgas bei 28° und 746 mm Druck.

	Ber. für $C_{14}H_8S_2N_2O_4$	Gef.
N	8,43	8,50
S	19,29	19,42

o-Dinitrodiphenyldithioacetylendibromid,
$NO_2.C_6H_4.S.CBr{:}CBr.S.C_6H_4.NO_2$.

Läßt man zu einer Chloroformlösung des vorstehenden Acetylenderivats aus einer Bürette eine Lösung von Brom in Chloroform zufließen, so werden merkwürdigerweise auf ein Molekül der organischen Verbindung nur zwei Atome Brom aufgenommen. Gelbe Blättchen aus Chloroform durch Alkohol, Schmelzp. 209°.

0,1126 g gaben 0,0873 AgBr.
0,1494 g „ 7,75 ccm Stickgas bei 19° und 745 mm Druck.

	Ber. für $C_{14}H_8S_2N_2O_4Br_2$	Gef.
N	5,70	5,80
Br	32,49	32,99

Tetra-o-nitrophenylmerkaptal des Glyoxals,
$(NO_2.C_6H_4.S)_2CH.CH(S.C_6H_4.NO_2)_2$.

o-Dinitrodiphenyldithioäthylendibromid wird mit der berechneten Menge o-Nitrothiophenolnatrium in alkoho-

Digitized by Google

lischer Lösung derart umgesetzt, daß das Thiophenolat zu der anderen alkoholischen Lösung tropfenweise zugesetzt wird. Gelbe Nadeln aus Eisessig, Schmelzp. 178°.

0,1099 g gaben 0,1612 $BaSO_4$.
0,1942 g „ 15,5 ccm Stickgas bei 26° und 747 mm Druck.

	Ber. für $C_{26}H_{18}N_4O_8S_4$	Gef.
N	8,72	8,66
S	19,96	20,12

o-Diaminodiphenyldithioäthylen,

$NH_2.C_6H_4.S.CH:CH.S.C_6H_4.NH_2$.

5 g o-Dinitrodiphenyldithioäthylen werden in 100 ccm einer siedenden 20prozentigen Natronlauge suspendiert mit 25 g trockenem Natriumhydrosulfit versetzt. Nach Ablauf der ersten heftigen Reaktion, während der man die Flamme entfernen muß, erhitzt man noch eine halbe Stunde unter Rückfluß, wobei die Lösung farblos und klar wird. Der beim Erkalten ausgeschiedene Niederschlag wird scharf getrocknet und dann mit absolutem Alkohol mehrmals extrahiert. Weiße glitzernde Blättchen aus 50prozentigem Alkohol, Schmelzp. 67°.

0,1252 g gaben 0,2136 $BaSO_4$.
0,1542 g „ 14 ccm Stickgas bei 18° und 742 mm Druck.

	Ber. für $C_{14}H_{14}S_2N_2$	Gef.
N	10,24	10,20
S	23,38	23,42

o-Dibenzoylaminodiphenyldithioäthylen,

$C_6H_5.CO.NH.C_6H_4.S.CH:CH.S.C_6H_4.NH.CO.C_6H_5$.

Aus der vorher beschriebenen Base durch Behandlung mit Benzoylchlorid und Natronlauge. Farblose Prismen aus Alkohol, Schmelzp. 132°.

0,1012 g gaben 0,0994 $BaSO_4$.
0,1394 g „ 7,1 ccm Stickgas bei 14° und 751 mm Druck.

	Ber. für $C_{28}H_{22}S_2N_2O_2$	Gef.
S	13,29	13,48
N	5,62	5,88

Digitized by Google

o-Diacetaminodiphenyldithioäthylen,

$CH_3.CO.NH.C_6H_4.S.CH:CH.S.C_6H_4.NH.CO.CH_3$.

Aus der Base und Essigsäureanhydrid. Blättchen aus verdünntem Alkohol, Schmelzp. 159°.

0,1706 g gaben 12,1 ccm Stickgas bei 19° und 738 mm Druck.

	Ber. für $C_{18}H_{18}N_2S_2O_2$	Gef.
N	7,83	7,87

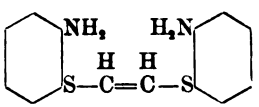
Verhalten des o-Diaminodiphenyldithioäthylens gegen salpetrige Säure.

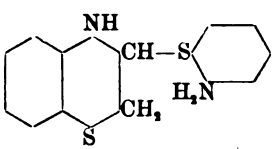
Die neue Base löst sich in Salzsäure auf und bildet ein schwer lösliches *Chlorhydrat.* Weiße Nadeln, Schmelzpunkt 201° aus Wasser.

0,1387 g gaben 0,1152 AgCl.

	Ber. für $C_{14}H_{12}S_2N_2Cl_2$	Gef.
Cl	20,42	20,54

Merkwürdigerweise reagiert dieses Dichlorhydrat nur mit einem Äquivalent Nitrit, während das später zu beschreibende p-Diamin mit zwei Äquivalenten in Reaktion tritt. Weitere Untersuchungen werden zeigen müssen, ob das o-Diamin I sterisch behindert ist mit dem zweiten Äquivalent Nitrit zu reagieren oder ob es einer inneren Kondensation unterlegen ist und nunmehr etwa der Formel II entspricht.

I. 

II. 

Mit Naphthalinderivaten liefert die Diazoverbindung lachsfarbige, braunrote und dunkelrote und violette Farbstoffe.

o-Dinitrodiphenyldithioäthan,

$NO_2.C_6H_4.S.CH_2.CH_2.S.C_6H_4.NO_2$.

15 g feuchtes o-Nitrothiophenol und 10 g Äthylenbromid werden in 150 ccm Alkohol heiß allmählich mit alkoholischer Kalilauge versetzt, bis beim Einfallen eines weiteren Alkalitropfens keine Rotfärbung mehr auftritt.

Digitized by Google

Gelbe, derbe Prismen aus Nitrobenzol, Schmelzp. 207°, unlöslich in den meisten Mitteln.

0,1286 g gaben 0,2354 CO_2 und 0,0438 H_2O.
0,1392 g „ 10,9 ccm Stickgas bei 23° und 737 mm Druck.

	Ber. für $C_{14}H_{12}O_4N_2S_2$	Gef.
C	50,00	49,92
H	3,57	3,78
N	8,33	8,50

o-Dinitrodiphenyldisulfoxyäthan,
$NO_2.C_6H_4.SO.CH_2.CH_2.SO.C_6H_4.NO_2$.

2 g des o-Dinitrodiphenyldithioäthans werden mit 1,6 g Chromtrioxyd in warmem Eisessig oxydiert. Zuletzt wird das Oxydationsgemisch erhitzt, heiß filtriert, abgekühlt und mit Eiswasser versetzt. Hellgelbe Nadeln aus Eisessig, Schmelzp. 145°.

0,1364 g gaben 0,2298 CO_2 und 0,0410 H_2O.

	Ber. für $C_{14}H_{12}O_6N_2S_2$	Gef.
C	45,65	45,96
H	3,26	3,34

o-Dinitrodiphenyldisulfonäthan,
$NO_2.C_6H_4.SO_2.CH_2.CH_2.SO_2.C_6H_4.NO_2$.

2 g des Sulfides werden in 20 ccm siedenden Eisessigs allmählich mit einem Überschuß von Chromtrioxyd in Eisessig versetzt. Man fällt mit Wasser und krystallisiert aus 75prozentiger Essigsäure um. Fast weiße, glänzende zugespitzte Prismen, Schmelzp. 164°.

0,1532 g gaben 0,2352 CO_2 und 0,0438 H_2O.

	Ber. für $C_{14}H_{12}O_8N_2S_2$	Gef.
C	42,00	41,87
H	3,00	3,17

o-Diaminodiphenyldithioäthan,
$NH_2.C_6H_4.S.CH_2.CH_2.S.C_6H_4.NH_2$.

Man reduziert 5 g des Dinitrodithioäthans in 70 g konz. Salzsäure mit 25 g granuliertem Zinn. Wenn alles in Lösung gegangen ist, läßt man erkalten und zerlegt

Digitized by Google

das ausgeschiedene Zinnchlorürdoppelsalz mit warmer Natronlauge. Nädelchen aus Alkohol, Schmelzp. 74°.

0,1522 g gaben 14 ccm Stickgas bei 23° und 742 mm Druck.
0,1284 g „ 0,2180 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{14}H_{16}N_2S_2$	Gef.
N	10,15	10,06
S	23,19	23,26

o-Dibenzaminodiphenyldithioäthan.

Aus der eben beschriebenen Base mit Benzoylchlorid und Natronlauge. Nadeln aus Alkohol oder Eisessig, Schmelzp. 153°.

0,1262 g gaben 0,1238 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{28}H_{24}O_2N_2S_2$	Gef.
S	13,22	13,45

o-Diacetaminodiphenyldithioäthan.

Aus der Base und Essigsäureanhydrid. Seidenglänzende, weiße Nadeln aus viel Alkohol, Schmelzpunkt 194—195°.

0,0999 g gaben 7,3 ccm Stickgas bei 24° und 740 mm Druck.

	Ber. für $C_{18}H_{20}O_2N_2S_2$	Gef.
N	7,78	7,93

p-Dinitrodiphenyldithioäthylen,
$NO_2.C_6H_4.S.CH:CH.S.C_6H_4.NO_2$.

Wird gewonnen wie die o-Verbindung, nur in mehr als der doppelten Menge Alkohol. In diesem Falle empfiehlt es sich vom Mercaptan und nicht vom Disulfid auszugehen, da sonst die Ausbeute wesentlich schlechter wird. Zentimeterlange, balkenförmige Krystalle aus Benzol, welche Krystallbenzol enthalten und an der Luft verwittern. Die benzolfreie Verbindung schmilzt bei 126°.

0,1328 g gaben 0,1868 $BaSO_4$.
0,1486 g „ 0,2731 CO_2 und 0,0422 H_2O.
0,1468 g „ 11,6 ccm Stickgas bei 23° und 732 mm Druck.

	Ber. für $C_{14}H_{10}S_2N_2O_4$	Gef.
C	50,26	50,12
H	3,01	3,18
S	19,18	19,30
N	8,39	8,52

Digitized by Google

p-Dinitrodiphenyldithioäthylendibromid,

$NO_2.C_6H_5.S.CHBr.CHBr.S.C_6H_4.NO_2$.

Aus der vorhergehenden Verbindung und der berechneten Menge Brom in Chloroform. Gelbe Nadeln aus Chloroform und Ligroin, Schmelzp. 137°.

0,1690 g gaben 0,1294 AgBr.

	Ber. für $C_{14}H_{10}S_2N_2O_4Br_2$	Gef.
Br	32,26	32,58

Auch dieses Dibromid spaltet mit Alkali leicht Brom ab, es ist indessen bisher nicht gelungen, aus den harzigen Spaltungsprodukten einen reinen Stoff, insbesondere die entsprechende Acetylenverbindung zu gewinnen.

p-Diaminodiphenyldithioäthylen,

$NH_2.C_6H_4.S.CH:CH.S.C_6H_4.NH_2$.

Wird ebenso gewonnen wie das o-Diamin, konnte aber nicht krystallisiert erhalten werden und wurde deshalb in die entsprechende Acetylverbindung verwandelt. Das *p-Diacetaminodiphenyldithioäthylen*, Blättchen aus verdünnter Essigsäure, schmilzt bei 194°.

0,1233 g gaben 0,1630 $BaSO_4$.

0,1220 g „ 8,8 ccm Stickgas bei 22° und 743 mm Druck.

	Ber für $C_{18}H_{18}N_2S_2O_2$	Gef.
N	7,83	7,93
S	17,89	18,14

Das p-Diamin läßt sich ohne Schwierigkeiten tetrazotieren und liefert mit Naphthalinderivaten rote bis violette Tetrazofarbstoffe.

p-Dinitrodiphenyldithioäthan,

$NO_2.C_6H_4.S.CH_2.CH_2.S.C_6H_4.NO_2$.

10 g p-Nitrothiophenol und 6 g Äthylenbromid werden in 100 ccm siedenden Alkohols allmählich mit alkoholischer Kalilauge versetzt, bis die anfangs verschwindende rote Farbe beim Einfallen der Tropfen des Alkalis nicht mehr erscheint. Gelbe Prismen aus Eisessig, Schmelzpunkt 134°.

Digitized by Google

0,0992 g gaben 0,1816 CO_2 und 0,0334 H_2O.
0,1458 g gaben 0,2024 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{14}H_{12}S_2O_4N_2$	Gef.
C	49,96	49,94
H	3,59	3,76
S	19,06	19,06

o-p-Tetranitrodiphenyldisulfid, $(NO_2)_2C_6H_3.S.S.C_6H_3(NO_2)_2$.

Willgerodt[1]) hat das o-p-Dinitrophenylmercaptan dargestellt. Sowohl dieses Mercaptan als auch dessen Disulfid setzen sich lebhaft in alkalischer Lösung mit Dichloräthylen um, indessen sind die Reaktionsprodukte derart verschmiert, daß es bisher noch nicht gelungen ist, irgend eine reine Substanz daraus herzustellen. Einige andere Äther wurden indessen aus dem Mercaptan selbst, oder aus dessen Disulfid[2]) gewonnen. Das Disulfid erhält man leicht, wenn man 40,5 g Dinitrochlorbenzol in 100 ccm Alkohol mit einer Lösung von 16,8 g krystallisiertem Natriumsulfid und 3,2 g Schwefel in wenig Wasser allmählich versetzt. Nach Ablauf der freiwilligen Reaktion gibt man noch 50 ccm Alkohol hinzu und kocht 30 Minuten unter Rückfluß. Gelbe Nadeln aus Nitrobenzol, welche bei 280° verpuffen und in fast allen Mitteln unlöslich sind.

0,2225 g gaben 28 ccm Stickgas bei 16° und 743 mm Druck.
0,1603 g gaben 0,1869 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{12}H_6O_8N_4S_2$	Gef.
N	14,07	14,28
S	16,08	16,01

o-p-Dinitrophenylbenzylsulfid, $(NO_2)_2C_6H_3.S.CH_2.C_6H_5$.

Der Stoff ist bereits von Willgerodt (a. a. O.) aus dem Mercaptan dargestellt worden. Man erhält ihn bequem aus dem Disulfid. 10 g des Disulfids und 20 g Benzylchlorid in 400 ccm Alkohol werden unter gelinder

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 18, 331 (1885).

[2]) Vgl. Fromm und Wittmann, Ber. d. d. chem. Ges. 41, 2264 (1908).

Digitized by Google

Erwärmung mit 7 g Ätzkali in alkoholischer Lösung allmählich versetzt. Nach völligem Eintragen des Alkalis wird noch 2 Stunden gekocht. Hellgelbe, balkenförmige Krystalle aus Alkohol oder Chloroform und Ligroin, welche in Übereinstimmung mit den Angaben Willgerodts bei 128° schmelzen.

0,1816 g gaben 16,2 ccm Stickgas bei 22° und 736 mm Druck.

	Ber. für $C_{13}H_{10}O_4N_2S$	Gef.
N	9,65	9,73

o-p-Dinitrophenylbenzylsulfoxyd, $(NO_2)_2C_6H_3.SO.CH_2.C_6H_5$.

Aus dem Sulfid und der berechneten Menge Wasserstoffsuperoxyd (30 prozentig) in Eisessiglösung nach der Methode von Hinsberg. Dicke strohgelbe Nadeln aus Eisessig, welche bei 144° schmelzen und sich darauf unter Verpuffung zersetzen.

0,1440 g gaben 0,2714 CO_2 und 0,0448 H_2O.

	Ber. für $C_{13}H_{10}O_5N_2S$	Gef.
C	50,98	51,4
H	3,27	3,46

o-p-Dinitrophenylbenzylsulfon, $(NO_2)_2C_6H_3.SO_2.CH_2.C_6H_5$.

Aus dem Sulfid mit überschüssigem Chromtrioxyd in warmer Eisessiglösung. Blättchen aus Essigsäure, Schmelzp. 177°.

0,1303 g gaben 0,2316 CO_2 und 0,0374 H_2O.
0,1730 g „ 14 ccm Stickgas bei 23° und 736 mm Druck.

	Ber. für $C_{13}H_{10}O_6N_2S$	Gef.
C	48,44	48,49
H	3,1	2,21
N	8,69	8,77

o-p-Dinitrophenylmethylsulfid (*o-p-Dinitrothioanisol*), $(NO_2)_2C_6H_3.S.CH_3$.

Zu 10 g Dinitrophenylmercaptan und 10 g Methyljodid in 60 ccm Holzgeist läßt man eine Lösung von 3 g Natrium in 40 ccm Holzgeist langsam zutropfen und erwärmt dabei gelinde. Das ausgeschiedene Produkt wird

Digitized by Google

mit Wasser gewaschen und aus Alkohol-Eisessig umkrystallisiert. Schmelzp. 126°.

0,1462 g gaben 17,9 ccm Stickgas bei 26° und 744 mm Druck.
0,1504 g „ 0,1652 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_7H_6O_4N_2S$	Gef.
N	13,08	13,22
S	14,95	15,06

o-p-Dinitrophenylmethylsulfoxyd, $(NO_2)_2C_6H_3.SO.CH_3$.

Aus dem Dinitrothioanisol in Eisessig entweder durch die berechnete Menge Chromtrioxyd oder durch die berechnete Menge 30prozentiges Wasserstoffsuperoxyd. Goldglänzende Blättchen aus Essigsäure, Schmelzpunkt 159°.

0,0868 g gaben 0,1166 CO_2 und 0,0212 H_2O.

	Ber. für $C_7H_6O_5N_2S$	Gef.
C	36,52	36,64
H	2,6	2,73

o-p-Dinitrophenylmethylsulfon, $(NO_2)_2C_6H_3.SO_2.CH_3$.

Aus dem Sulfid in heißem Eisessig durch überschüssiges Chromtrioxyd. Weiße nadelförmige Krystalle aus Eisessig, welche bei 184° unter Zersetzung schmelzen.

0,1426 g gaben 0,1798 CO_2 und 0,0302 H_2O.
0,1668 g „ 17,8 ccm Stickgas bei 26° und 744 mm Druck.

	Ber. für $C_7H_6O_6N_2S$	Gef.
C	34,14	34,38
H	2,43	2,35
N	11,38	11,52

Die Mehrzahl der zuletzt beschriebenen Stoffe ist dargestellt worden, um beim Studium der basischen Eigenschaften der Sulfoxyde Verwendung zu finden. Hierüber wird demnächst berichtet werden.

Digitized by Google

Die Spaltung des Benzyldisulfids mit Alkali;

von *Emil Fromm* und *Aquila Forster*.

(Eingelaufen am 18. Oktober 1912.)

Price und Twiss haben gezeigt[1]), daß das Benzyldisulfid unter der Einwirkung von Alkali in Gegenwart von Benzylchlorid zu Benzylmercaptan, Benzoesäure, Benzaldehyd und dem Benzylmercaptal des Benzaldehyds gespalten wird.

Im folgenden wird nachgewiesen, daß bei dieser Spaltung auch *Thiolbenzoesäure* und *Dithiobenzoesäure* auftreten.

Durch die Beobachtung von Price und Twiss wird zum ersten Male der Beweis geführt, daß auch ein fettes Disulfid ebenso wie die aromatischen bei der Einwirkung von Alkali gespalten wird. Auch diese Spaltung verläuft, indem dabei gleichzeitig Oxydations- und Reduktionsprodukte auftreten. Als Oxydationsprodukte findet man die Benzoesäure und deren Thioderivate, als Reduktionsprodukt hauptsächlich das Benzylmercaptan.

Abweichend von der Ansicht von Price und Twiss möchten wir annehmen, daß auch in diesem Falle die Spaltung zunächst eine hydrolytische sei:

$$(C_6H_5.CH_2.S)_2 + H_2O = C_6H_5.CH_2.SH + C_6H_5.CH_2.SOH.$$

Die Verbindung $C_6H_5.CH_2.SOH$ würde bei dieser wie den früher beschriebenen Spaltungen nur als Zwischenprodukt auftreten und als Oxydationsmittel wirken.

Die auffällige Bildung des Benzylmercaptals des Benzaldehyds, $C_6H_5.CH(SC_7H_7)_2$, gab die Veranlassung zu einer besonderen Untersuchung, über deren Ergebnisse gleichfalls im folgenden berichtet wird.

[1]) Journ. chem. Soc. 97—98, 1175 (1910).

Digitized by Google

Nachweis der Spaltungsprodukte des Benzyldisulfids.

Man löst 3 g Natrium in 50 ccm Alkohol und 8 g Benzyldisulfid in 100 ccm Alkohol, vereinigt beide Lösungen und kocht sie 2 Stunden unter Rückfluß. Nach dieser Zeit wird die rot gefärbte Lösung mit Wasserdampf destilliert. Im Destillat können nach bekanntem Verfahren Benzylmercaptan und etwas Benzaldehyd nachgewiesen werden. Der alkalische Destillationsrückstand enthält keine neutralen, ätherlöslichen Bestandteile. Beim Ansäuern fallen aus der alkalischen Lösung Benzoesäure, *Thiolbenzoesäure* und *Dithiobenzoesäure*. Man kann diese Säuren auf zwei Arten nachweisen.

I. Läßt man die Säuren einige Zeit an der Luft stehen, so oxydieren sich die schwefelhaltigen Säuren zu ihren Disulfiden:

$$2\,C_6H_5.CSSH + O = (C_6H_5.CS)_2 + H_2O$$
$$2\,C_6H_5.COSH + O = (C_6H_5.CO)_2 + H_2O.$$

Das Ende der Oxydation erkennt man daran, daß das ölige Säurengemenge fest wird. Aus dem Oxydationsprodukt läßt sich die Benzoesäure mit Soda ausziehen. Den sodaunlöslichen Rückstand krystallisiert man aus Alkohol und Äther und erhält so das bereits bekannte *Benzoyldisulfid*, Schmelzp. 124°[1]), als leichter löslichen Teil und das *Disulfid der Dithiobenzoesäure* als schwerer löslichen Teil. Die letztere Verbindung war bei diesem Verfahren allerdings nicht in krystallisiertem Zustand zu erhalten.

II. Man löst das ölige Gemenge der drei Säuren in etwas alkoholischem Alkali und erhitzt diese Lösung in Gegenwart von Benzylchlorid unter Rückfluß, um die schwefelhaltigen Säuren in ihre Benzylester zu verwandeln:

$$C_6H_5.CSSNa + C_7H_7Cl = C_6H_5.CS.C_7H_7 + NaCl$$
$$C_6H_5.COSNa + C_7H_7Cl = C_6H_5.COS.C_7H_7 + NaCl.$$

[1]) Vgl. Engelhardt, Zeitschr. f. Chem. 4, 478.

Digitized by Google

Wenn die ursprünglich rot gefärbte Lösung bei dieser Reaktion ihre Farbe verloren hat, wird das Kochen unterbrochen und mit Wasserdampf destilliert, um das überschüssige Benzylchlorid zu entfernen. Die zwei Ester bleiben im Rückstand als ein farbloses Öl, welches beim Erkalten erstarrt. Man krystallisiert das Gemenge aus Alkohol um. Leichter löslich in Alkohol ist der bereits bekannte *Thiolbenzoesäurebenzylester*, Schmelzp. 39,5°[1]), als schwerer löslich wird der bisher unbekannte *Dithiobenzoesäure-benzylester*, Schmelzp. 55°, ausgeschieden. Da der letztere Ester nur in geringer Menge gebildet wird, konnte er nur durch seinen Schmelzpunkt und durch einen Mischschmelzpunkt mit synthetisch gewonnenem Ester identifiziert werden.

Synthese des Dithiobenzoesäure-benzylesters.

Dithiobenzoesäure wird nach der Methode von Engelhardt[2]) aus Benzotrichlorid gewonnen. 3 g dieser Säure und 3 g Benzylchlorid werden mit 20 ccm 10prozentiger Natronlauge und 30 ccm Alkohol so lange gekocht, bis die rote Farbe der Lösung verschwunden ist. Man destilliert nun mit Wasserdampf, um Alkohol und überschüssiges Benzylchlorid zu entfernen und gewinnt im Rückstand ein farbloses Öl, welches beim Erkalten erstarrt und bei der Krystallisation aus Alkohol dicke Prismen vom Schmelzp. 55° des *Dithiobenzoesäure-benzylesters* liefert.

0,1869 g gaben 0,3535 $BaSO_4$.
0,1794 g „ 0,3422 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{14}H_{12}S_2$	Gef.	
S	26,25	25,98	26,19

Entstehung des Benzaldehyd-benzylmercaptals,

$C_6H_5.CH(SC_7H_7)_2$.

Die Mercaptale der Aldehyde entstehen aus Aldehyden und Mercaptanen in Gegenwart von Chlorzink,

[1]) Vgl. Otto, Ber. d. d. chem. Ges. **13**, 1285 (1880).
[2]) a. a. O.

Digitized by Google

Salzsäure oder Schwefelsäure. In alkalischer Lösung entstehen die Mercaptale aber nicht, wie sich Price und Twiss besonders überzeugt haben.[1]) Demnach kann das Mercaptal nicht aus diesen Komponeten entstanden sein.

Zwei Reihen von Versuchen, in welchen versucht wurde, den Dithiobenzoesäure-benzylester durch Behandlung mit Benzylchlorid in das Mercaptal überzuführen, oder Benzylchlorid an Benzyldisulfid anzulagern und so etwa zu dem Mercaptal zu kommen, lieferten niemals auch nur eine Spur Mercaptal, so daß man die Ansicht, daß das Mercaptal sich von einer dieser Substanzen ableite, aufgeben mußte.

Eine Erklärung für das Auftreten des Mercaptals wurde erst gefunden, als man die Spaltung des Disulfides in Gegenwart von Benzylchlorid genau nach den Angaben von Price durchführte und das dabei gewonnene Monosulfid nach den Angaben jener Autoren unter vermindertem Drucke destillierte. Hierbei wurde in der Tat das Benzylmercaptal aufgefunden, jedoch in keinem Falle mehr als 5 Proz. der Gesamtausbeute, wogegen Price und Twiss bis zu 50 Proz. gefunden haben.

Hiernach schien es möglich, daß die Entstehung des Mercaptals auf eine Verunreinigung des Benzylchlorids mit Benzalchlorid zurückzuführen wäre und daß Price und Twiss ein wesentlich mehr verunreinigtes Benzylchlorid in Händen gehabt hätten als wir selbst. Deshalb wurde das Benzylchlorid einer oft wiederholten fraktionierten Destillation unterworfen und der Versuch mit dem so gereinigten Material wiederholt. Auf diesem Wege ist es zwar nicht gelungen, ein mercaptalfreies Produkt zu erhalten, aber die Ausbeute sank bis auf 2—3 Proz. der Gesamtausbeute und bei weiterer Reinigung noch tiefer, während die Ausbeute an reinem Benzylmonosulfid ständig stieg:

---

[1]) Vgl. auch Fromm und Erfurt, Ber. d. d. chem. Ges. 42, 3808 (1909).

Digitized by Google

Disulfid verwendet	Gewonnen: Monosulfid	Mercaptal
25 g	39 g	0,8 g
30 g	47 g	1,0 g

Demnach verdankt das Mercaptal bei dieser Reaktion seine Entstehung der Anwesenheit von Benzalchlorid einerseits und von Benzylmercaptid andererseits. Die Reaktionen, welche zum Mercaptal und zum Benzylsulfid führen, sind die folgenden:

$$C_6H_5.CHCl_2 + 2\,C_7H_7SNa = 2\,NaCl + C_6H_5.CH(SC_7H_7)_2$$
$$C_6H_5.CH_2Cl + C_7H_7Cl = NaCl + C_6H_5.CH_2.S.C_7H_7.$$

Anhang: Uber Tolantetrasulfid;

von *E. Fromm* und *M. Klinger*.

Bei der trocknen Destillation von Benzoyldisulfid, Benzoylsulfid und Thiolbenzoesäure haben Fromm und Schmoldt[1]) einen Stoff erhalten, welcher bei 164° schmolz und der Formel $C_{14}H_{10}S_4$ des sogenannten Tolantetrasulfids entsprechen sollte. Da Zweifel an der Richtigkeit dieser Angaben auftauchten, wurde der Versuch wiederholt und Benzoyldisulfid der trocknen Destillation unterworfen. Das aus dem Destillat erhaltene feste Produkt schmolz nun etwas höher bei 172° und zeigte unter dem Mikroskop neben weißen Nadeln deutlich die oktaedrischen Schwefelkrystalle. Durch Behandlung mit Schwefelammonium kann man allerdings den Schwefel entfernen, der Rückstand zeigt aber den Schmelzp. 184° des Tetraphenylthiophens. Nun ist aber in diesem Falle das Schwefelammonium kein ganz einwandfreies Lösungsmittel, da es infolge seiner alkalischen Reaktion spaltend auf das Tolantetrasulfid einwirken konnte. Deshalb wurde die bei 172° schmelzende Substanz, welche aus Alkohol krystallisiert ist, einer abwechselnden Behandlung mit Äther und Ligroin unterworfen. In Äther ist der Schwefel schwerer, in Ligroin leichter löslich als die organische Substanz. Indessen

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 2863 (1907).

Digitized by Google

auch bei der Behandlung mit diesen indifferenten Lösungsmitteln stieg der Schmelzpunkt auf 184° und das Ergebnis war eine Ausbeute an reinem *Tetraphenylthiophen* (*Thionessal*).

0,1366 g gaben 0,4326 CO_2 und 0,0658 H_2O.

	Ber. für $C_{28}H_{20}S$	Gef.
C	86,57	86,30
H	5,15	5,38

Demnach entsteht bei der trocknen Destillation der Benzoylsulfide Thionessal und kein Tolantetrasulfid, welches wieder aus der Literatur zu streichen ist. Auch das Tolandisulfid, welches in derselben Arbeit beschrieben ist, dürfte ein Gemenge von Thionessal und Schwefel sein.

Über einige Mercaptale und Mercaptole und deren Abkömmlinge;

von *Emil Fromm, Aquila Forster* u. *Boris v. Scherschewitzki.*

(Eingelaufen am 18. Oktober 1912).

Die im folgenden beschriebenen Stoffe wurden im wesentlichen dargestellt, um bei den Untersuchungen über die basischen Eigenschaften der Sulfoxyde verwendet zu werden, über welche demnächst berichtet werden wird.

Formaldehydbenzylmercaptal, $H_2C(S.CH_2.C_6H_5)_2$.

Benzylmercaptan und überschüssiger 40 prozentiger Formaldehyd werden in Eisessiglösung mit Salzsäuregas gesättigt. Seidenglänzende Nadeln aus Alkohol, Schmelzpunkt 55°.

0,1798 g gaben 0,4554 CO_2 und 0,1016 H_2O.
0,1532 g „ 0,2740 $BaSO_4$.
0,1282 g „ 0,2278 $BaSO_4$.

Digitized by Google

	Ber. für $C_{15}H_{16}S_2$	Gef.	
C	69,16	69,26	
H	6,19	6,30	
S	24,63	24,57	24,40

Dibenzylsulfoxymethan, $H_2C(SO.CH_2.C_6H_5)_2$.

10 g des Mercaptals werden nach Hinsberg mit 9 ccm 30prozentigem Wasserstoffsuperoxyd in 100 ccm Eisessig behandelt. Nach 2 Tagen hat sich der neue Stoff ausgeschieden. Silberglänzende, blättrige Krystalle aus Eisessig, Schmelzp. 189°.

0,1396 g gaben 0,3110 CO_2 und 0,0692 H_2O.
0,1672 g „ 0,3757 CO_2 „ 0,0812 H_2O.
0,1454 g „ 0,2332 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{15}H_{16}O_2S_2$	Gef.	
C	61,63	60,74	61,30
H	5,51	5,51	5,39
S	21,96	22,03	—

Dibenzylsulfonmethan. $H_2C(SO_2.CH_2.C_6H_5)_2$.

Man oxydiert das Mercaptal mit 5prozentiger Permanganatlösung in Gegenwart von wenig Schwefelsäure bei Zimmertemperatur. Blätterige Krystalle aus Eisessig, Schmelzp. 216°, schwer löslich in Chloroform, Benzol und Äther, leichter in Alkohol, am leichtesten in alkalischem Alkohol.

0,1323 g gaben 0,2669 CO_2 und 0,0610 H_2O.
0,1288 g „ 0,2615 CO_2 „ 0,0592 H_2O.
0,1243 g „ 0,1828 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{15}H_{16}O_4S_2$	Gef.	
C	55,52	55.04	55,39
H	4,97	5,04	5,11
S	19,77	20,20	—

Durch Oxydation von Orthothioameisensäure hat Laves[1]) das Dibenzylsulfonmethan bereits einmal dargestellt. Da er einen etwas niedrigeren Schmelzp. 207,5° beobachtet, dürfte er ein etwas weniger reines Produkt in Händen gehabt haben.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **25**, 356 (1892).

Digitized by Google

Acetaldehydbenzylmercaptal.

$CH_3.CH(S.CH_2.C_6H_5)_2$.

Eine Lösung von 10 g Benzylmercaptan und 6 g Acetaldehyd in 100 ccm Eisessig wird stark abgekühlt und mit Salzsäuregas gesättigt. Nach 2 Tagen fällt man mit Wasser und erhält ein Öl, das bei 5 mm Druck und 200—205° siedet.

0,1532 g gaben 0,3926 CO_2 und 0,0888 H_2O.
0,1172 g „ 0,2005 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{16}H_{18}S_2$	Gef.
C	70,00	69,91
H	6,61	6,45
S	23,38	23,49

Dibenzylsulfonmethylmethan, $CH_3.CH(SO_2.CH_2.C_6H_5)_2$.

Man oxydiert das entsprechende Mercaptal mit 5 prozentiger Permanganatlösung und erhält kleine Nadeln aus Alkohol, Schmelzp. 176°.

0,1668 g gaben 0,3486 CO_2 und 0,0812 H_2O.
0,1793 g „ 0,2484 $BaSO_4$.
0,1683 g „ 0,2305 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{16}H_{18}O_4S_2$	Gef.	
C	56,75	57,00	
H	5,36	5,41	
S	18,95	19,03	18,81

Posner hat dies Sulfon bereits einmal[1]) auf demselben Wege dargestellt, gibt aber den Schmelzpunkt irrtümlich zu 130° an. Das Dibenzylsulfonmethylmethan wurde auch noch auf eine andere weiter unten erwähnte Art gewonnen, zeigt aber auch in diesem Falle den Schmelzp. 176°.

Acetonbenzylmercaptol, $(CH_3)_2C(S.CH_2.C_6H_5)_2$.

Aus Aceton und Benzylmercaptan wie die Mercaptole gewonnen; Öl vom Siedep. 195° bei 5 mm Druck.

0,1871 g gaben 0,4869 CO_2 und 0,1155 H_2O.
0,1670 g „ 0,2723 $BaSO_4$.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 299 (1903).

Digitized by Google

	Ber. für $C_{17}H_{20}S_2$	Gef.
C	70,75	71,00
H	7,07	6,86
S	22,25	22,40

Dibenzylsulfoxydimethylmethan, $(CH_3)_2C(SO.CH_2.C_6H_5)_2$.

10 g Mercaptol und 8,7 g 30 prozentiges Wasserstoffsuperoxyd werden in 100 ccm Eisessig erwärmt und 2 Tage sich selbst überlassen. Schmelzp. 105°.

0,1652 g gaben 0,3868 CO_2 und 0,0953 H_2O.
0,1790 g „ 0,2595 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{17}H_{20}O_2S_2$	Gef.
C	63,69	63,88
H	6,29	6,41
S	20,05	19,91

Dibenzylsulfondimethylmethan, $(CH_3)_2C(SO_2.CH_2.C_6H_5)_2$.

Aus dem Mercaptol durch Oxydation mit Permanganat. Lange Nadeln aus Wasser, Schmelzp. 125°.

0,1675 g gaben 0,3565 CO_2 und 0,0870 H_2O.
0,1732 g „ 0,2303 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{17}H_{20}O_4S_2$	Gef.
C	57,90	58,06
H	5,72	5,77
S	18,20	18,26

Auch für diese Verbindung hat Posner den Schmelzpunkt unrichtig zu 153° angegeben.[1]) Der Stoff schmilzt, wie oben erwähnt, bei 125° auch dann, wenn er auf einem anderen, sogleich zu beschreibenden Wege gewonnen wird.

Methylierung von Dibenzylsulfonmethan.

Das Molekül des Dibenzylsulfonmethans enthält drei Methylengruppen, deren mittlere zwischen zwei SO_2-Resten, deren beide andere zwischen je einem SO_2-Reste und einer Phenylgruppe stehen: $C_6H_5.CH_2.SO_2.CH_2.SO_2.CH_2.C_6H_5$. Es war vorauszusetzen, daß die beiden Wasserstoffatome der mittleren Methylengruppe durch

[1]) a. a. O.

Digitized by Google

Alkyl ersetzbar sein würden, es war aber auch möglich, daß auch die vier Wasserstoffatome der beiden anderen Methylengruppen dieser Reaktion unterliegen würden.

12 g Dibenzylsulfonmethan und 30 g Methyljodid in 120 ccm Alkohol werden erwärmt und in diese Lösung allmählich eine Lösung von 12 g Ätznatron in 20 ccm Wasser eingetropft. Man erwärmt hierauf 2 Stunden lang auf dem Wasserbade und fällt dann mit Wasser. Der Niederschlag enthält drei Stoffe, welche durch fraktionierte Krystallisation aus Alkohol getrennt werden. Der schwerst lösliche Teil ist das Ausgangsmaterial vom Schmelzp. 216°; der mäßig lösliche Teil schmilzt bei 174—176° und ist identisch mit dem oben beschriebenen *Dibenzylsulfonmethylmethan.* Dieser Stoff ist nach der folgenden Gleichung entstanden:

$$(C_7H_7.SO_2)_2CH_2 + CH_3J + NaOH = (C_7H_7.SO_2)_2CH.CH_3 + NaJ + H_2O.$$

Der leichtest lösliche Teil schmilzt bei 125° und ist *Dibenzylsulfondimethylmethan.* Die Bildungsgleichung ist hier die folgende:

$$(C_6H_5.CH_2SO_2)_2CH_2 + 2NaOH + 2JCH_3 = (C_6H_5.CH_2SO_2)_2C(CH_3)_2 + 2NaJ + 2H_2O.$$

Methylierung des Dibenzylsulfondimethylmethans.

Bei der eben beschriebenen Reaktion werden 7 g des Ausgangsmaterials wiedergewonnen. Nur 2,5 g erhält man an monomethyliertem Produkt und noch weniger, nämlich 0,5 g an Dimethylderivat. Es schien daher ratsam, die weitere Methylierung mit dem auf anderem Wege gewonnenen Dimethylderivat vorzunehmen. Bei einem solchen Versuch erhielt man einen Stoff, dessen Schmelzpunkt bei 127°, also nur 2° höher als der des Ausgangsmaterials liegt. Dieser Stoff ist aber nicht mit dem Dibenzylsulfondimethylmethan identisch; denn ein Mischschmelzpunkt zeigt eine Depression von etwa 30°. Das Methylierungsprodukt wurde schließlich als *Benzylmethylsulfon* erkannt, welches nach früheren Untersuchungen bei 127° schmilzt.

Digitized by Google

0,1542 g gaben 0,2134 $BaSO_4$.
0,1404 g „ 0,1925 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_9H_{10}O_2S$	Gef.	
S	18,82	19,00	18,83

Demnach ist das Dibenzylsulfondimethylmethan durch Alkali hydrolytisch zu Benzylsulfinsäure aufgespalten worden:

$$(C_7H_7.SO_2)_2C(CH_3)_2 + 2\,NaOH = 2\,C_7H_7.SO_2Na + (CH_3)_2CO + H_2O.$$

Die Benzylsulfinsäure ist aber weiter durch Methyljodid in das Benzylmethylsulfon übergeführt worden:

$$C_7H_7.SO_2Na + CH_3J = C_7H_7.SO_2.CH_3 + NaJ.$$

Formaldehyd-p-tolylmercaptal, $H_2C(S.C_6H_4.CH_3)_2$

Wird aus p-Tolymercaptan und überschüssigem Formaldehyd in Eisessiglösung als ölige Substanz gewonnen und wurde nicht analysiert.

Di-p-tolylsulfoxymethan, $H_2C(SO.C_6H_4.CH_3)_2$.

Durch Oxydation des Mercaptals mit Wasserstoffsuperoxyd in Eisessiglösung, seidenglänzende Nadeln aus Alkohol, Schmelzp. 45°.

0,1246 g gaben 0,1998 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{15}H_{16}O_2S_2$	Gef.
S	21,92	22,03

Di-p-tolylsulfonmethan, $H_2C(SO_2.C_6H_4.CH_3)_2$.

Man oxydiert das Mercaptal mit Permanganatlösung und erhält Nadeln, Schmelzp. 135°, aus Alkohol.

0,1304 g gaben 0,1904 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{15}H_{16}O_4S_2$	Gef.
S	19,75	20,05

Aceton-p-tolylmercaptol, $(CH_3)_2C(S.C_6H_4.CH_3)_2$.

Wird dargestellt wie das Formaldehydderivat. Breite Nadeln, Schmelzp. 64—65°.

0,2006 g gaben 0,3198 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{17}H_{20}S_2$	Gef.
S	22,22	21,99

Digitized by Google

Di-p-tolylsulfoxydimethylmethan, $(CH_3)_2C(SO.C_6H_4.CH_3)_2$.

Das Mercaptol wird in Eisessiglösung mit 30 prozentigem Wasserstoffsuperoxyd behandelt und kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Prismen aus Alkohol, Schmelzp. 75—76°.

0,2358 g gaben 0,3395 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{17}H_{20}O_2S_2$	Gef.
S	20,00	19,81

Di-p-tolylsulfondimethylmethan, $(CH_3)_2C(SO_2.C_6H_4.CH_3)_2$.

Das Mercaptol wurde in Petroläther gelöst und mit Permanganat geschüttelt. Nadeln aus Alkohol, Schmelzpunkt 147—148°.

0,2230 g gaben 0,2940 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{17}H_{20}O_4S_2$	Gef.
S	18,18	18,10

Di-p-tolylsulfonmethylmethan, $CH_3.CH(SO_2.C_6H_4.CH_3)_2$.

Das Di-p-tolylsulfonmethan nimmt bei der Behandlung mit Methyljodid und alkoholischer Kalilauge statt zweier nur eine Methylgruppe auf und man erhält Nadeln aus Alkohol, Schmelzp. 156°.

0,2300 g gaben 0,3119 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{16}H_{18}O_4S_2$	Gef.
S	18,93	18,62

Di-p-tolylsulfonäthylmethan, $C_2H_5.CH(SO_2.C_6H_4.CH_3)_2$.

Mit Äthyljodid wie die vorhergehende Verbindung gewonnen, kleine Prismen aus Alkohol, Schmelzp. 189°,

0,1227 g gaben 0,1646 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{17}H_{20}O_4S_2$	Gef.
S	18,18	18,32

Digitized by Google

Waldensche Umkehrung und Substitutionsvorgang, II;

von *Emil Fischer.*

(Eingegangen am 3. November 1912.)

Meine erste Abhandlung[1]) mit dem gleichen Titel ist von Hrn. E. Biilmann[2]) einer Kritik unterzogen worden, die darauf hinausläuft, daß mein „Erklärungsversuch hinfällig" sei.

Um dieses Urteil zu begründen, beschäftigt sich Hr. Biilmann nur mit dem Modell, das ich zur Veranschaulichung meiner Schlüsse gebrauchte, und mit der von mir als Beispiel gewählten Umwandlung der aktiven α-Brompropionsäure in Alanin.

Er begeht dabei zunächst den prinzipiellen Fehler, die Thermodynamik zur Grundlage seiner Betrachtungen zu machen, denn gerade das Kapitel der optischen Isomerie ist dadurch ausgezeichnet, daß die Thermodynamik versagt. Ich habe das in meiner ersten Abhandlung ausdrücklich auf folgende Art betont:

„Da optische Antipoden den gleichen Energieinhalt und mithin die gleiche Stabilität besitzen, so ist vom energetischen Standpunkt aus für die Entstehung der beiden Antipoden die gleiche Wahrscheinlichkeit vorhanden. Daß die optische Aktivität erhalten bleibt, können wir uns also nur durch sterische Betrachtungen veranschaulichen."

Den zweiten Fehler des Hrn. Biilmann erblicke ich in der Vorstellung, daß die Loslösung des Halogens vom Kohlenstoff und die Anlagerung des Amids bzw. des Ammoniaks zeitlich getrennte Vorgänge seien. Er spricht nämlich von der ersten „Phase dieser Um-

[1]) Diese Annalen **381**, 123 (1911).
[2]) Diese Annalen **388**, 330 (1912).

Digitized by Google

wandlung", ferner von dem „leeren Platze", der durch die Entfernung des Halogens entstehe, und von dem Radikal $CH_3.\underset{|}{CH}.COONH_4$. Es zieht dann weiter den Schluß, daß für die Wanderung der anderen Radikale an die Stelle des abgelösten Halogens kein Grund vorliege, weil ja dadurch nur ein Spiegelbild des vorhandenen Systems entstehe. Wenn aber eine solche Wanderung stattfinde, dann müsse sie zum Racemzustand führen.

Von der zeitlichen Trennung der Loslösung des Halogens und der Anlagerung des Amids habe ich nun in meiner Abhandlung gar nichts gesagt. Im Gegenteil, ich halte es für höchst wahrscheinlich, daß die beiden Vorgänge eng miteinander verknüpft sind und gleichzeitig verlaufen.

Der dritte Fehler von Biilmann ist die Behauptung, daß für die von mir gedachte Wanderung der Substituenten keine Ursache vorhanden sei. Er suchte diese Ursache allerdings vergebens in dem Modell, hat aber versäumt, den vorgehenden Inhalt meiner Abhandlung sorgfältig zu lesen; denn nur im Zusammenhang damit ist das Modell zu betrachten.

Aus dem gesamten experimentellen Material habe ich folgende Schlüsse gezogen.

„Ich bin der Meinung, daß die Waldensche Umkehrung nicht als Umlagerung im gewöhnlichen Sinne aufgefaßt werden darf, sondern ein normaler Vorgang ist und im allgemeinen ebenso leicht erfolgen kann, wie ihr Gegenteil.

Ob die Konfiguration bei der Substitution die gleiche bleibt oder verändert wird, oder ob Racemisierung eintritt, ist einerseits durch das Wesen der benutzten Reaktion und andererseits durch die Natur der anderen am Kohlenstoff haftenden Gruppen bedingt."

Damit ist doch deutlich gesagt, wo nach meiner Meinung die Ursache für den sterischen Verlauf der Substitution zu suchen ist.

Digitized by Google

Das von mir vorgeschlagene Modell hat, wie ich ausdrücklich angab, nur den Zweck, meine Auffassung des Substitutionsprozesses zu veranschaulichen. Es soll ein Ersatz sein für das bisher übliche starre Modell, das den jetzigen Erfahrungen nicht mehr entspricht.

Hypothetisch ist allerdings die von mir angenommene Bildung von Polymolekülen, aber ich halte sie mit Kekulé, Michael u. a. aus allgemein chemischen Gründen für recht wahrscheinlich. Diese Polymoleküle sind nun meines Erachtens auch für die Erhaltung der Asymmetrie während der Substitution von Bedeutung. Bei obigem Beispiel habe ich der Einfachheit halber angenommen, daß das Ammoniak durch eine Nebenvalenz an den Kohlenstoff gebunden sei, und Hr. Biilmann muß zugeben, daß unter dieser Bedingung auch bei seiner Auffassung meines Modells die Asymmetrie erhalten werden kann. Aber die Anheftung an den Kohlenstoff ist, wie ich zufügte, keine wesentliche Voraussetzung. Man kann sich das Ammoniak auch an einen der vier Substituenten angelagert denken. Die Hauptsache ist, daß es zum Molekül gehört; denn dadurch ist es zu allen übrigen Teilen des Moleküls räumlich orientiert und befindet sich auch bereits innerhalb der Anziehungsphäre des zentralen Kohlenstoffatoms. Wenn später das Halogen sich vom Kohlenstoff ablöst, während gleichzeitig das schon im Molekül vorhandene Ammoniak sich an ihn anlagert, so wird dadurch, wie man sich leicht vorstellen kann, die Beweglichkeit der drei anderen Substituenten so weit beschränkt, daß die ursprüngliche Asymmetrie des Moleküls erhalten bleibt. Dagegen kann die Konfiguration wechseln, denn das Ammoniak wird an der für seine Lage günstigsten Stelle an den Kohlenstoff treten, und diese kann natürlich verschieden sein von der Stelle, die zuvor das Halogen inne hatte.

Alles das sind notwendige Folgerungen der Betrachtung, die ich in der ersten Abhandlung gab. Ich habe sie für selbstverständlich gehalten. Aber aus den

Digitized by Google

Mißverständnissen des Hrn. Biilmann glaube ich doch den Schluß ziehen zu müssen, daß meine Darlegung vielleicht zu knapp gehalten war.

Aus diesen Gründen will ich jetzt auch noch zufügen, daß für die Stelle, welche das Ammoniak im Polymolekül einnimmt, die Natur der Substituenten von großem Einfluß sein könnte. Die Veränderung eines Substituenten, z. B. die Veresterung eines Carboxyls oder der Ersatz des Methyls durch andere Alkyle würde also auch eine andere Stellung des Ammoniaks zur Folge haben können. Mittelst des vorgeschlagenen Modells ist man also sehr wohl imstande, sich eine Vorstellung über den Verlauf einer Waldenschen Umkehrung zu machen. Damit ist aber sein Zweck erfüllt.

Über die wirkliche Ursache der Waldenschen Umkehrung kann allerdings das Modell keine Auskunft geben, weil wir überhaupt nichts Bestimmtes darüber wissen. War es doch zur Zeit, als meine erste Abhandlung erschien, nicht einmal möglich, für irgend eine Substitution mit Sicherheit anzugeben, ob sie mit oder ohne Konfigurationswechsel verläuft! Seitdem ist diese Aufgabe allerdings für einzelne Fälle z. B. für den Übergang von Dibrombernsteinsäure in Weinsäure gelöst (Mc. Kenzie). Damals aber war man ganz auf Hypothesen angewiesen, und das war der Grund, weshalb ich in der ersten Abhandlung die Frage nur gestreift habe.

A. Werner, der gleichzeitig mit mir aus ganz anderen tatsächlichen Beobachtungen bezüglich des sterischen Verlaufs der Substitution dieselben Schlüsse gezogen hat, ist etwas weiter gegangen durch Aufstellung einer Spezialhypothese.[1]) Indem er bestimmte Wirkungsrichtungen des zentralen Kohlenstoffatoms und zwar nach vier Tetraederflächen unterscheidet, kommt er zu dem Resultat, daß nur dann Waldensche Umkehrung eintritt,

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **44**, 873 (1911) und diese Annalen **386**, 65 (1911).

Digitized by Google

wenn die Anziehung des Kohlenstoffatoms nach derjenigen Fläche stattfindet, die dem austretenden Substituenten entgegengesetzt ist.

Viel gewonnen ist mit dieser Vorstellung allerdings nicht, so lange man sie nicht zu den Tatsachen in bestimmte Beziehung bringen kann. Immerhin hat die Hypothese den Vorzug der Anschaulichkeit. Ich begreife deshalb den Beifall, den Herr Biilmann ihr spendet. Sie hat aber anderseits den Nachteil der Einseitigkeit und ich glaube deshalb nicht, daß sie das Phänomen ganz umfaßt.

Außer der Anziehung des zentralen Kohlenstoffatoms können meines Erachtens noch folgende Momente mitwirken.

1. Die Anziehung, welche die vorhandenen Substituenten auf die neu eintretende Gruppe ausüben, und als deren Vorläufer man den eben angedeuteten Einfluß der Substituenten auf die Bildung und Konfiguration des Polymoleküls ansehen kann.

2. Die Raumerfüllung durch die vorhandenen Substituenten, die hier vielleicht eine ähnliche Rolle spielt, wie man sie bei der sogenannten sterischen Hinderung annimmt.

Ob alle drei Momente in Wirklichkeit vorhanden sind, und welches im einzelnen Falle den Ausschlag gibt, entzieht sich vor der Hand ganz unserem Urteil. Jedenfalls sieht man aus dieser Darstellung, wie verschieden die Gesichtspunkte sein können, von denen aus sich die Waldensche Umkehrung betrachten läßt. Die Zurückhaltung, welche ich früher in dieser Frage geübt habe, war deshalb gewiß nicht unberechtigt.

Hr. Biilmann hat auch noch in zwei anderen Punkten es für nötig gehalten, meine Darlegungen zu kritisieren, obschon sie mit der Waldenschen Umkehrung nichts zu tun haben.

Über die Verwandlung der α-Brompropionsäure in Alanin habe ich mich folgendermaßen geäußert:

Digitized by Google

„Wenn das Halogen vom Kohlenstoff abgelöst wird und in die ionisierte Form übergeht, so kann an seine Stelle entweder das Amid treten, wodurch die Konfiguration nicht geändert wird, oder es tritt einer der drei anderen Substituenten an die Stelle des Halogens und überläßt dafür seinen Platz dem Amid."

Hiergegen wendet Biilmann ein, daß auch tertiäre Amine dieselbe Reaktion geben und daß aus Analogiegründen keine Teilung des Ammoniaks in Wasserstoff und Amid angenommen werden dürfe.

Hr. Biilmann übersieht, daß unter den Bedingungen des Versuchs, bei dem überschüssiges Ammoniak angewendet wird, als wirkliches Produkt das Ammoniaksalz des Alanins und nicht bromwasserstoffsaures Alanin entsteht.

Ob dabei im ersten Moment der Substitution wirklich die Gruppe NH_3Br gebildet wird, ist eine strukturchemische Frage, die zu erörtern für mich gar kein Anlaß vorlag; denn es kam mir offensichtlich doch nur darauf an, den stereochemischen Vorgang und zwar den Übergang von brompropionsaurem Ammoniak in Alaninammoniak schematisch darzustellen.

Im übrigen habe ich vorsichtigerweise nur von einer Ionisierung des Halogens gesprochen und ausdrücklich bemerkt, daß an meiner sterischen Betrachtung nichts geändert würde, wenn man den Substitutionsvorgang in der früher üblichen Weise so darstelle, daß Aminosäure und Halogenwasserstoff gebildet werden. Dadurch ist meines Erachtens schon gesagt, daß ich vom strukturchemischen Standpunkt aus die letztere Auffassung, also die Spaltung des Ammoniaks im Wasserstoff und Amid für veraltet halte.

Unter diesen Umständen glaube ich also sagen zu dürfen, daß die Belehrung des Hrn. Biilmann zwecklos war. Dasselbe gilt von seiner zweiten Bemerkung über die Dibromide der Hydrobromide von Asparaginsäure und ihren Estern, die von Raske und mir beschrieben wurden.

Digitized by Google

Er versucht, unsere Beobachtung als bedeutungslos darzustellen, denn „derartige Verbindungen seien in der anorganischen und organischen Chemie recht gewöhnlich und nicht nur bei Aminen bekannt“ und es müsse angenommen werden, daß sämtliches Halogen in derartigen Verbindungen dem Anion zugehöre.

Ich entgegne darauf folgendes: Bei den aliphatischen Aminosäuren, die als hauptsächlichstes Versuchsmaterial über die Waldensche Umkehrung bisher gedient haben, sind solche Perbromide von uns zum ersten Mal bereitet worden. Ich habe auf ihre Existenz deshalb Gewicht gelegt, weil sie das erste isolierbare Zwischenprodukt bei dem Übergang von den Aminosäuren zu den Bromsäuren sind, und weil die Aufsuchung solcher Zwischenprodukte mir als eine wichtige Aufgabe des Experimentes erschien; daß ich aber die Lösung der Aufgabe keineswegs als beendet ansehe, beweist folgender Satz, den ich unmittelbar an die Erwähnung der Dibromide anschloß: „Aber damit ist nur ein Teil des wirklichen Vorganges bekannt, denn es werden sicherlich bei der nachträglichen Einwirkung von Nitrosylbromid noch weitere Zwischenprodukte gebildet, deren Isolierung bisher in keinem Falle gelungen ist.“

Was Hr. Biilmann mit der Bemerkung, das Halogen gehöre ganz dem Anion an, in bezug auf den Substitutionsprozeß sagen will, ist mir nicht ganz klar. Soll vielleicht das Brom deshalb für den Substitutionsvorgang gar nicht in Betracht kommen? Wenn das die Meinung von Hrn. Biilmann sein sollte, so muß ich sie entschieden bestreiten. Bei aller Achtung vor der Theorie der elektrolytischen Dissoziation scheint es mir doch eine übertriebene Folgerung zu sein, daß die beiden Ionen in bezug auf Umwandlungen, die das eine erfährt, sich wie völlig getrennte und indifferente Massen verhalten sollen. Zudem spielt sich die Reaktion zwischen Aminosäure, Bromwasserstoff, Brom und Stickoxyd unter den üblichen Bedingungen in so konzentrierter Lösung

Digitized by Google

ab, daß sicherlich nur ein Teil der Moleküle elektrolytisch dissoziiert ist.

Schließlich fühle ich mich verpflichtet, über den zweiten spekulativen Teil der Biilmannschen Abhandlung meinerseits eine kritische Bemerkung zu machen.

P. Walden hat 1898—1899 aus eigenen Beobachtungen den Schluß gezogen, daß die Verwandlung von aktiver Brombernsteinsäure in Äpfelsäure bei Anwendung von Alkalien normal, d. h. ohne Änderung der Konfiguration, dagegen bei Anwendung von Silberoxyd anormal verläuft.

Ich habe mich dieser Ansicht zuerst angeschlossen, bin aber später durch das vermehrte tatsächliche Material zu der Überzeugung gelangt, daß das Phänomen zu kompliziert ist und deshalb vor der Hand alle derartigen Schlüsse unsicher sind.[1]) Hr. Biilmann hat sich dadurch nicht abhalten lassen, Betrachtungen ähnlicher Art mit ziemlich großer Bestimmtheit anzustellen und er kommt dabei für die Verwandlung der α-Bromfettsäuren in Oxysäuren gerade zu dem umgekehrten Resultat wie Walden. Die Wirkung des Silberoxyds bzw. die Zersetzung des Silbersalzes soll ohne, und diejenige der Alkalien mit Änderung der Konfiguration verlaufen. Mit den Ausnahmen von dieser Regel nimmt er es allerdings ziemlich leicht, wie folgende Fälle zeigen.

Daß Silberoxyd auf α-Brompropionsäure optisch umgekehrt wie auf α-Brompropionylglycin wirkt, erklärt er durch die verschiedene Entfernung des Carboxyls von dem Halogen. Da aber α-Bromisovaleriansäure und α-Bromisovalerylglycin von Silberoxyd in gleichem Sinne verwandelt werden, hier also der verschiedene Abstand zwischen Carboxyl und Brom keinen Einfluß ausübt, so nimmt er spezifische sterische Verhältnisse als Grund dafür in Anspruch. Dieses Moment muß auch herhalten für das gleichartige Verhalten der α-Bromisovaleriansäure gegen Alkali und Silberoxyd.

[1]) Diese Annalen 381, 134 (1911.)

Digitized by Google

Als zweites Beispiel der letzten Art kann man wohl die aktive β-Chlorbuttersäure anführen, die sowohl mit heißem Wasser wie mit Silberoxyd dieselbe β-Oxybuttersäure liefert[1]), denn Wasser und Alkalien wirken in der Regel im gleichen Sinne.

Da man hier aber wieder die größere Entfernung von Carboxyl und Halogen für die Ausnahme von der Regel verantwortlich machen könnte, so erwähne ich noch einen dritten Fall, wo auch diese Möglichkeit wegfällt, nämlich die Umwandlung der α-Chlorglutarsäure in Oxyglutarsäure, wo ebenfalls Alkali und Silberoxyd gleichartig wirken.[2]) Und zwar würden beide hier einen Konfigurationswechsel bewirken müssen, wenn die weitere Annahme von Biilmann, daß salpetrige Säure und Nitrosylhalogen das nicht tun, richtig sein soll.

Ich sehe voraus, daß man auch für diese Ausnahme wieder eine sogenannte Erklärung, vielleicht in der leichten Bildung der Lactonsäure finden wird. Aber das alles sind so künstliche Konstruktionen, daß ich ihnen keinen Geschmack abgewinnen kann. Vielmehr scheint mir die Ähnlichkeit von Chlorbernsteinsäure und α-Chlorglutarsäure strukturchemisch so groß zu sein, daß man auch bei der Substitution ein ähnliches Verhalten erwarten sollte, wenn dieses von den Faktoren abhängig wäre, die Hr. Biilmann annimmt. Ich glaube deshalb nicht, daß seine Betrachtungen trotz des Beifalls, den G. Senter[3]) ihnen schenkt, für die Beurteilung der Waldenschen Umkehrung ein brauchbares Fundament geben.

Einen anderen Weg haben für diesen Zweck W. A. Noyes und R. S. Potter[4]) eingeschlagen bei der

---

[1]) E. Fischer und H. Scheibler, Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 1220 (1909).

[2]) E. Fischer und A. Moreschi, Ber. d. d. chem. Ges. **45**, 2447 (1912).

[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **45**, 2318 (1912).

[4]) Am. Chem. Soc. **34**, 1067 (1912).

Digitized by Google

Umwandlung der aminodihydrocampholytischen Säure in die hydroxydihydrocampholytische Säure. Indem sie die Konfiguration der Säuren aus der verschiedenen Leichtigkeit der Anhydridbildung ableiten, kommen sie zum Schlusse, daß durch salpetrige Säure die cis-Aminoverbindung in trans-Hydroxyverbindung verwandelt wird. Damit wäre zum ersten Male auch für die Wirkung der salpetrigen Säure eine Waldensche Umkehrung nachgewiesen. Allerdings sind die beiden Säuren, um die es sich hier handelt, schon recht komplizierte Substanzen mit zwei asymmetrischen Kohlenstoffatomen, und es ist auch nicht möglich, die hier benutzte Methode der Konfigurationsbestimmung auf die einfachen Amino- und Oxysäuren, bei denen die Studien über die Waldensche Umkehrung bisher gemacht wurden, direkt zu übertragen. Immerhin halte ich die Resultate von Noyes und Potter für einen beachtenswerten Versuch auf diesem Gebiete; denn bisher waren nur die von Mc. Kenzie festgestellten Beziehungen zwischen den Dibrombernsteinsäuren und den Weinsäuren als einwandfreie Resultate zu betrachten.

Leider habe ich aus der Abhandlung von Noyes und Potter ersehen müssen, daß sie meine theoretischen Betrachtungen in einem Punkte nicht verstanden haben. Sie glauben nämlich, daß ich eine neue Hypothese über die Valenz des Kohlenstoffatoms einführen und diesen vorübergehend als fünfwertig ansehen wolle.

Ich habe allerdings, um das Polymolekül aus α-Brompropionsäure und Ammoniak am Modell darstellen zu können, der Einfachheit halber das Ammoniak durch eine *Nebenvalenz* an das Kohlenstoffatom treten lassen, aber ausdrücklich dazu bemerkt, daß das für die ganze Betrachtung unwesentlich sei. Es geht daraus deutlich hervor, daß ich nicht einen fünfwertigen Kohlenstoff im gewöhnlichen Sinne proklamieren wollte.

Der Einwand, den Noyes und Potter gegen diesen vermeintlichen Teil meiner Darlegung machen, wird dadurch erledigt. Im übrigen kann ich nicht sehen, daß

Digitized by Google

diese Herren zu meiner allgemeinen Betrachtung irgend etwas Neues hinzugefügt haben.

Die Waldensche Umkehrung wird jetzt von verschiedenen Seiten mit mehr oder weniger Glück studiert. So hat neuerdings Hr. B. Holmberg[1]) geglaubt, die Frage behandeln zu müssen, ob bei der Verseifung einer am asymmetrischen Kohlenstoffatom haftenden Estergruppe Konfigurationswechsel erfolgen könne, und er kommt durch seine Beobachtung bei der l-Acetyläpfelsäure zu einem negativen Schluß. Es ist wohl Hrn. Holmberg entgangen, daß schon zahlreiche Beobachtungen dieser Art vorliegen bei den Acetylderivaten der Zucker und Glukoside, wo es sich sogar um mehrere asymmetrische Kohlenstoffatome handelt. Da in keinem Falle eine Konfigurationsänderung gefunden worden ist, so war die von Holmberg behandelte Frage längst entschieden.

— — —

Als Ergänzung des Nachtrags[2]) zu der ersten Abhandlung über Waldensche Umkehrung und Substitutionsvorgang will ich noch einige Beobachtungen über die *Reduktion der Phenylpropiolsäure* mitteilen.

Sie wird durch Wasserstoff und Palladium in Allozimtsäure, dagegen durch Zinkstaub und Essigsäure in gewöhnliche Zimtsäure verwandelt. Da die letzte Reaktion ohne intermediäre Bildung von Allozimtsäure vor sich geht, so habe ich den Schluß gezogen, daß die Addition von Wasserstoff in sterischer Beziehung ganz von den Versuchsbedingungen abhängt und daß die früher übliche sterische Interpretation der Umwandlung von Acetylen- in Äthylenkörper hier ebensowenig der Wirklichkeit entspricht, wie bei der Addition von Halogenen.

Mir ist nun privatim der Einwand gemacht worden, daß bei der Reduktion mit Zinkstaub wahrscheinlich die Anwesenheit der freien Säure schuld sei an dem ver-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **45**, 2997 (1912).

[2]) Diese Annalen **386**, 374 (1911).

Digitized by Google

meintlich anormalen Verlauf der Reaktion Die folgenden Versuche zeigen aber, daß auch in alkalischer und ammoniakalischer Lösung Zimtsäure gebildet wird.

3 g Phenylpropiolsäure wurden in 100 ccm n-Natronlauge (5 Mol.) gelöst und mit 6 g Zinkstaub 16 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur geschüttelt. Die dann filtrierte und durch Nachwaschen mit Wasser auf 160 ccm verdünnte Flüssigkeit gab beim Übersättigen mit 25 ccm 5 n-Salzsäure und Abkühlen einen krystallinischen Niederschlag (2,3 g), der schon fast reine Zimtsäure war.

Der Schmelzpunkt lag bei 131° und stieg durch einmaliges Umkrystallisieren aus der 150 fachen Menge heißem Wasser auf 133—134 (korr. 135—136°). Dieses letzte Präparat gab ferner mit reiner Zimtsäure keine Schmelzpunktsdepression und besaß auch die Zusammensetzung der Zimtsäure. (Gef. C 72,93, H 5,42; Ber. C 72,95, H 5,45.)

Aus den Mutterlaugen obiger 2,3 g wurden durch Ausäthern noch 0,6 g Säure erhalten, die allerdings etwa 15° niedriger schmolz, die aber sicherlich zum größeren Teil noch aus Zimtsäure bestand, und vielleicht noch kleine Mengen unveränderter Phenylpropiolsäure enthielt.

Durch einen besonderen Versuch habe ich mich überzeugt, daß Allozimtsäure, wenn sie genau in der gleichen Weise mit Zinkstaub und Natronlauge behandelt wird, nicht in Zimtsäure übergeht, sondern unverändert bleibt.

In ammoniakalischer Lösung geht die Reduktion der Phenylpropiolsäure zu Zimtsäure langsamer vonstatten.

0,8 g Phenylpropiolsäure wurden in 30 ccm n-Ammoniak gelöst und mit 2 g Zinkstaub 22 Stunden geschüttelt, dann nach Zugabe der gleichen Menge Zinkstaub und Ammoniaklösung nochmals 43 Stunden geschüttelt. Die aus der filtrierten Flüssigkeit durch Salzsäure gefällte Zimtsäure schmolz direkt bei 132—133° und nach einmaligem Umkrystallisieren aus heißem Wasser bei 133—134 (korr. 135—136°). Sie gab mit Zimtsäure gemischt keine Schmelzpunktsdepression, dagegen eine sehr

Digitized by Google

starke Depression nach dem Mischen mit Phenylpropiolsäure.

Um Mißverständnissen vorzubeugen, will ich übrigens nicht verschweigen, daß die neuesten Beobachtungen von Stoermer und Heymann[1]) über die Beziehungen der Allozimtsäure zum Cumarin auch mir ein ausreichender Beweis zu sein scheinen, daß sie die cis-Verbindung ist.

Dadurch wird aber mein Schluß, daß sowohl Substitutions- wie Additionsreaktionen vor der Hand für Konfigurationsbestimmungen im allgemeinen unbrauchbar sind, nicht berührt.

Zur Kenntnis der Terpene und der ätherischen Öle;

von *O. Wallach.*

[Abhandlung CXII.]

[Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingelaufen am 9. November 1912.)

Über die Kondensationsprodukte cyclischer Ketone mit Aceton.

(Mitbearbeitet von *Wolfgang von Rechenberg.*)

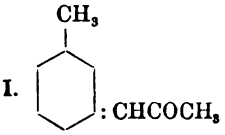
Schon vor längerer Zeit ist gezeigt worden[2]), daß sich cyclische Ketone mit Aceton kondensieren lassen. Als erstes Beispiel wurde die Kondensation von *1,3-Methylcyclohexanon* mit *Aceton* und das dabei entstehende *isomere*

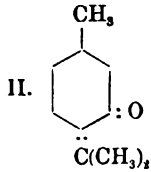
[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **45**, 3099 (1912).

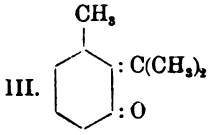
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **29**, 1597, 2955 (1896); diese Annalen **300**, 268 (1898).

Digitized by Google

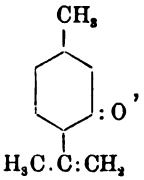
Pulegon, $C_{10}H_{16}O$, beschrieben. Wie der Reaktionsverlauf bei dessen Bildung sich abspielt, ist seinerzeit aber noch nicht sichergestellt worden. Für das synthetisch gewonnene Pulegon-Isomere kamen zunächst drei Formeln in Betracht, nämlich:





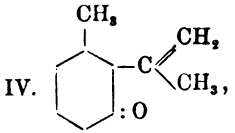


von denen II auszuschließen war, da sie dem gewöhnlichen Pulegon zukommt und die synthetische Verbindung weder mit diesem, noch, wie gleich einzuschalten ist, mit dem später entdeckten *Isopulegon*,



identisch ist.

Da es nun seinerzeit nicht gelingen wollte, das neue ungesättigte Keton, $C_{10}H_{16}O$, nach den damals üblichen Methoden zu einer gesättigten Verbindung zu reduzieren und es geringe Neigung zur hydrolytischen Spaltung zeigte, ist dann noch eine vierte Formel in Rechnung gezogen[1]), nämlich:



die aber keineswegs als sichergestellt betrachtet werden konnte.[2])

Es war daher geboten, die damaligen Versuche unter Benutzung der inzwischen reichlich gesammelten Er-

[1]) Diese Annalen **300**, 275 (1898).

[2]) Wallach, Terpene und Campher, S. 444.

Digitized by Google

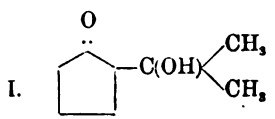
fahrungen und der verbesserten Untersuchungsmethoden neu in Angriff zu nehmen und gleichzeitig durch Übertragung auf eine größere Reihe von Verbindungen zu erweitern.

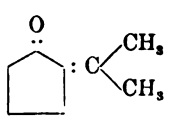
Als wichtigstes Resultat dieser neuen Versuche mag folgendes vorweg genommen werden.

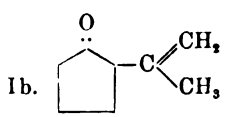
Die *Reaktion zwischen Aceton und cyclischen Ketonen spielt sich keineswegs bei allen Ringsystemen in demselben Sinne ab;* sie verläuft vielmehr bei Anwendung *pentacyclischer* Ketone ganz anders wie bei den *hexacyclischen.*

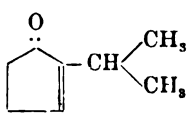
Bei Anwendung von Natriumäthylat als Kondensationsmittel reagieren *pentacyclische* Ketone mit Aceton so, daß das *Aceton* in den Ring eingreift.

Es entsteht z. B. aus *Aceton* und *Cyclopentanon* primär die Verbindung I, die unter Wasserabspaltung direkt nur in Ia oder Ib übergehen kann:

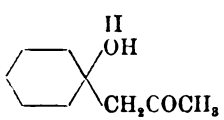


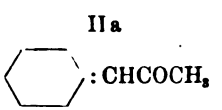


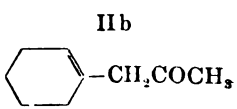




Im Gegensatz dazu reagieren *hexacyclische* Ketone unter denselben Bedingungen so, daß der *Sauerstoff des cyclischen Ketons* mit Wasserstoff des *Acetons* austritt. Aus *Cyclohexanon* und Aceton entsteht also primär Verbindung II, aus der unter Wasseraustritt IIa oder IIb werden kann.







Auch wie der *Wasseraustritt* aus den entsprechenden, primär jedenfalls entstehenden, *Ketoaldolen* erfolgt, steht in *Abhängigkeit von der Natur des vorliegenden Ringsystems.*

Soweit die bisherigen Beobachtungen Schlüsse er-

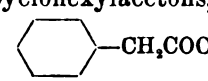
Digitized by Google

lauben (zu denen wesentlich die beobachteten Molekularrefraktionen der ungesättigten Ketone herangezogen werden müssen), begibt sich bei *pentacyclischen* Verbindungen beim Wasseraustritt die Äthylenbindung zunächst *immer* in *semicyclische* Lage (Formel Ia) und es entsteht nie eine Verbindung vom Typus Ib. Inwieweit dann eine Isomerisation der Verbindungen vom Typus Ia in solche vom Typus Ic erfolgen kann, welch' letztere auch eine konjugierte (die Molekularrefraktion beeinflussende) Doppelbindung enthalten, ist eine zurzeit noch nicht entschiedene Frage.

Umgekehrt erfolgt der Wasseraustritt aus den Aldolen der *hexacyclischen* Verbindungen (Formel II) nie nach der Seitenkette hin (IIa), sondern es verlegt sich die Äthylenbindung immer in den Ring (Typus IIb), so daß Verbindungen *ohne* konjugierte Doppelbindungen entstehen.

Man wird indessen gut tun, auf Grund der bisherigen Beobachtungen noch nicht zu eilig allgemeine Gesetze ableiten zu wollen, denn es ist möglich, daß bei höheren Homologen der Ketone auch die Art der Substituenten für den Reaktionsverlauf ins Gewicht fällt. Das ist für viele Einzelfälle besonders zu untersuchen und daher eine ziemlich weitschichtige Aufgabe.

Festgestellt ist, daß wenn man die bei den Kondensationen der gesättigten cyclischen Ketone mit Aceton entstehenden um drei Kohlenstoffatome reicheren ungesättigten Ketone reduziert, daß man dann, wenn man von Cyclopentanonen ausgegangen ist, homologe *Isopropylpentanone* erhält. Ist man aber von *Cyclohexanonen* ausgegangen, so gelangt man zu *extracyclischen Ketonen*, vom Typus des Cyclohexylacetons,



wodurch für diese Verbindungsgruppen eine neue und in manchen Fällen ausgiebige *Darstellungsmethode* gewonnen ist.

Digitized by Google

Weiter ist noch folgendes ermittelt.

Suberon, also ein Repräsentant *heptacyclischer* Ketone, reagiert mit Aceton sehr viel träger als Cyclopentanon und Cyclohexanon. Es stand augenblicklich von dem kostbaren Ausgangsmaterial nicht so viel zur Verfügung, um ein einheitliches Reaktionsprodukt isolieren und untersuchen zu können. Ein großer Unterschied bezüglich der *Leichtigkeit* des Reaktionsverlaufs hat sich weiter auch bei den substituierten Cyclohexanonen mit Rücksicht auf die Stellung des Substituenten nachweisen lassen. Während nämlich *1,3* und *1,4-Methylcyclohexanon* sich sehr schnell und vollständig mit Aceton kondensieren lassen, verläuft bei Anwendung von *1,2-Methylcyclohexanon* die Kondensation erheblich langsamer und unvollständiger.

Ganz entsprechende Unterschiede in der Reaktionsfähigkeit sind ja früher hinsichtlich des Kondensationsverlaufs zwischen substituierten Cyclohexanonen und Benzaldehyd in die Erscheinung getreten.[1]) Auch hierbei nimmt das 1,2-Cyclohexanon eine Ausnahmestellung ein.

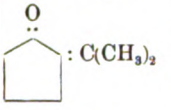
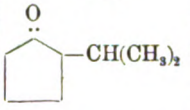
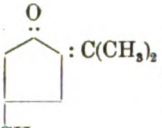
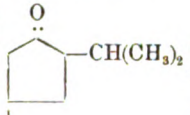
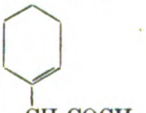
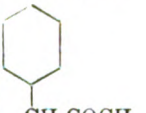
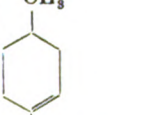
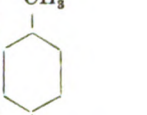
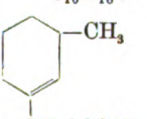
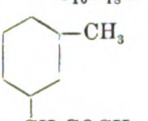
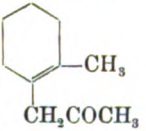
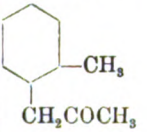
Unter Verweisung bezüglich weiterer Einzelheiten auf den experimentellen Teil, soll hier nur noch eine Übersicht über die Eigenschaften der neu erhaltenen Verbindungen vorangestellt werden.

Man wird bei einem Blick auf die folgende Tabelle bemerken, daß die Kondensationsprodukte zwischen den *Pentanonen* und Aceton stark *erhöhte Molekularrefraktion* gegen die berechneten Werte für ein ungesättigtes Keton aufweisen, während die Molekularrefraktionen der entsprechenden *Cyclohexanon*derivate normal sind. Man erkennt daraus sofort, daß die den verschiedenen Ringsystemen angehörenden Verbindungen einen verschiedenen molekularen Aufbau besitzen.

Auch der *Siedepunktsabfall* vom *ungesättigten* zum *gesättigten* Keton ist in der *Fünfring*reihe bedeutend größer

[1]) Siehe Wallach, Terpene und Campher, S. 104, 105.

Digitized by Google

Kondensationsmaterial: Aceton +	Erhaltenes *ungesättigtes* Keton		Durch Reduktion gewonnenes *gesättigtes* Keton	
Cyclopentanon	$C_8H_{12}O$ 	Sdp. 195 bis 199° $d_{20} = 0{,}9565$ $n_D = 1{,}4932$ M = 37,69 (ber. 36,61)	$C_8H_{14}O$ 	Sdp. 176,5 bis 177,5° $d_{21} = 0{,}9000$ $n_D = 1{,}4419$ M = 37,04 (ber. 37,01)
1,3-Methylcyclopentanon	$C_9H_{14}O$ 	Sdp. 203 bis 205° $d_{21} = 0{,}9315$ $n_D = 1{,}4846$ M = 42,43 (ber. 41,22)	$C_9H_{16}O$ 	Sdp. 186 bis 187° $d_{20} = 0{,}8850$ $n_D = 1{,}4392$ M = 41,63 (ber. 41,61)
Cyclohexanon	$C_9H_{14}O$ 	Sdp. 203 bis 204° $d_{19} = 0{,}9375$ $n_D = 1{,}4736$ M = 41,34 (ber. 41,22)	$C_9H_{16}O$ 	Sdp. 200° $d_{20} = 0{,}9050$ $n_D = 1{,}4514$ M = 41,68 (ber. 41,61)
1,4-Methylcyclohexanon	$C_{10}H_{16}O$ 	Sdp. 216 bis 217° $d_{21} = 0{,}9160$ $n_D = 1{,}4672$ M = 46,06 (ber. 45,82)	$C_{10}H_{18}O$ 	Sdp. 214 bis 215° $d_{21} = 0{,}8930$ $n_D = 1{,}4499$ M = 46,33 (ber. 46,22)
1,3-Methylcyclohexanon	$C_{10}H_{16}O$ 	Sdp. 214 bis 216° $d_{20} = 0{,}9180$ $n_D = 1{,}4673$ M = 45,97 (ber. 45,82)	$C_{10}H_{18}O$ 	Sdp. 213 bis 214° $d_{21} = 0{,}8910$ $n_D = 1{,}4496$ M = 46,39 (ber. 46,22)
1,2-Methylcyclohexanon	$C_{10}H_{16}O$ 	Sdp. 216 bis 217° $d_{19} = 0{,}936$ $n_D = 1{,}4778$ M = 45,95 (ber. 45,82)	$C_{10}H_{18}O$ 	Sdp. 212 bis 214° $d_{21} = 0{,}9050$ $n_D = 1{,}4546$ M = 46,14 (ber. 46,22)

Digitized by Google

(fast 20°) als in der *Sechsring*reihe (2—4°), was durch die verschiedene Stellung des Carbonyls bedingt ist, das eben bei den Fünfringsystemen *intra*cyclisch, bei den Sechsringsystemen *extra*cyclisch steht.

Experimenteller Teil.

Um Wiederholungen zu vermeiden, seien die Bedingungen vorausgestellt, unter denen die Kondensationen ausgeführt wurden.

Das zu kondensierende cyclische Keton wurde mit 1 Mol. Aceton gemischt und unter starker Kühlung eine Natriumäthylatlösung hinzugefügt. Die Flüssigkeit wurde dann einige Stunden bei 0°, später 2—3 Tage bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen. Dann wurde mit Wasser verdünnt, das ausgeschiedene Öl abgehoben, die wäßrige Flüssigkeit zwecks Gewinnung noch gelöster Anteile ausgeäthert[1]), nach Entfernung des Äthers der Rückstand mit dem direkt abgehobenen Öl vereinigt und das Ganze mit Wasserdampf destilliert. Die flüchtigen Anteile wurden entsprechend, wie eben angegeben, direkt von übergegangenem Wasser abgehoben, die wäßrige Flüssigkeit ausgeäthert, mit Pottasche getrocknet und das Ganze dann im Vakuum sorgfältig fraktioniert. Die Fraktionen, welche das gewünschte Kondensationsprodukt enthielten, wurden mit Semicarbazidlösungen geschüttelt, das entstandene Semicarbazon umkrystallisiert und aus dem gereinigten Semicarbazon das ungesättigte Keton durch Erwärmen mit Oxalsäure, oder, wo diese nicht genügend hydrolysierend wirkte, mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt.

1. Kondensation von Cyclopentanon mit Aceton.

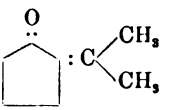
Zur Kondensation gelangten je 100 g Cyclopentanon, 68 g Aceton mit 560 g 5 prozentiger Natriumäthylatlösung. Bei der Leichtigkeit, mit der Cyclopentanon Selbstkon-

[1]) Wegen der *Löslichkeit der ungesättigten Ketone in Wasser* ist das Ausäthern nötig, wenn man nicht Verluste erleiden will.

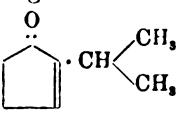
Digitized by Google

densation erleidet, war die Ausbeute an leicht flüchtigen Produkten nur gering und diese enthielten außerdem noch kleine Mengen bei 22 mm schon zwischen 40—60° siedender Anteile, die wesentlich aus Mesityloxyd zu bestehen schienen.

Zwischen 91—93° unter 20 mm erhielt man nicht mehr als 13,5 g, die man als wesentlich aus Propylidencyclopentanon



bestehend betrachten kann, wenn auch die Anwesenheit der isomeren Verbindung



nicht ganz ausgeschlossen ist.

Das *Semicarbazon* dieses in Wasser stark löslichen Ketons schmilzt bei 215—218°. Das *Oxim* ist leicht fest zu erhalten und schmilzt bei 77°. Analyse des *freien Ketons*:

0,1676 g gaben 0,4489 CO_2 und 0,1347 H_2O.

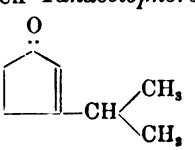
	Ber. für $C_8H_{12}O$	Gef.
C	77,36	77,68
H	9,74	9,80

Das aus dem Semicarbazon regenerierte Keton hatte folgende Eigenschaften:

Siedepunkt (nicht ganz konstant) 195—199°, $d_{20} = 0{,}9565$, $n_D = 1{,}4932$ bei 20°.

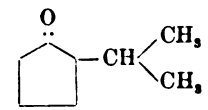
	Ber. für $C_8H_{12}O$	Gef.
M	36,61	37,69

Interessant ist es, die Eigenschaften dieses Ketons mit denen des isomeren *Tanacetophorons*



Digitized by Google

zu vergleichen[1]), dessen Siedepunkt bei 212—214° liegt, während $d_{20} = 0{,}938$, $n_D = 1{,}4788$ gefunden wurde, woraus sich die Molekularrefraktion zu 37,47 berechnet. Die verhältnismäßig große Differenz der Isomeren im Siedepunkt wird augenscheinlich durch die verschiedene Stellung des Substituenten zum Carbonylsauerstoff bedingt.

2. **1,2-Isopropylpentanon,**  .

Das eben beschriebene ungesättigte Keton nimmt bei Gegenwart von kolloidalem Palladium lebhaft Wasserstoff auf. Wenn die Absorption zum Stillstand kommt, destilliert man zweckmäßig mit Wasserdampf ab und unterwirft die übergegangenen Anteile von neuem der Reduktion mit frisch dargestellten Palladiumlösungen. Das durch schließliche Behandlung mit Permanganat von ungesättigten Anteilen völlig befreite *1,2-Isopropylpentanon* hat folgende Eigenschaften:

Siedep. 176,5—177,5°, $d_{21} = 0{,}9000$, $n_D = 1{,}4419$ bei 21°.

	Ber. für $C_8H_{14}O$	Gef.
M	37,01	37,04

0,1420 g gaben 0,3960 CO_2 und 0,1418 H_2O.

	Ber. für $C_8H_{14}O$	Gef.
C	76,2	76,08
H	11,1	11,16

Das *Semicarbazon* des 1,2-Isopropylpentanons läßt sich aus der etwa siebenfachen Menge Methylalkohol umkrystallisieren und schmilzt bei 197°. Mit *Benzaldehyd* kondensiert, liefert es eine fast farblose bei 79—80° schmelzende Monobenzylidenverbindung.

Vom *1,3-Isopropylpentanon*, dessen Gewinnung aus Tanacetophoron neulich beschrieben wurde[2]) und das bei

[1]) Diese Annalen 381, 84 (1911).
[2]) Diese Annalen 388, 59 (1912).

Digitized by Google

188—189° siedet, unterscheidet sich die 1,2-Verbindung also auch durch den wesentlich niedrigeren Siedepunkt, während Dichte und Brechungsexponent für die isomeren *gesättigten* Verbindungen zusammenfallen.

3. Kondensation von i-1,3-Methylpentanon mit Aceton.

Die Kondensation von *aktivem* 1,3-Methylpentanon mit Aceton zu einem isomeren Campherphoron habe ich schon vor langer Zeit durchgeführt.[1]) Zur Darstellung des Ausgangsketons diente damals die aus aktivem 1,3-Methylhexanon (aus Pulegon) gewinnbare aktive β-Methyladipinsäure. Das jetzt angewandte Methylpentanon stammte aus inaktiver Säure und wurde mir von den Elberfelder Farbwerken freundlichst zur Verfügung gestellt, denen ich für ihre Liberalität besten Dank schulde. Das zu Gebote stehende Präparat lieferte ein *Semicarbazon* vom Schmelzp. 185°. Das aus diesem regenerierte *1,3-Methylpentanon* zeigte folgende Eigenschaften:

Siedep. 144—144,5°, $d_{22} = 0{,}913$, $n_D = 1{,}4329$.

	Ber. für $C_6H_{10}O$	Gef.
M	27,80	27,89

Bei der Gelegenheit wurden aus dem inaktiven 1,3-Methylpentanon einige Derivate hergestellt, um Abweichungen bezüglich deren Eigenschaften im Vergleich mit denen der entsprechenden *aktiven* Verbindungen kennen zu lernen, und zwar wurden dazu die Kondensationsprodukte des Ketons mit einigen Aldehyden gewählt, die in früher beschriebener Weise[2]) gewonnen wurden. Die folgende Tabelle gibt über den Befund Aufschluß.

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **29**, 1601 (1896); diese Annalen **331**, 330 (1904).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **29**, 1601 (1896); Nachr. d. K. Ges. d. Wiss. Göttingen **1907**, 399.

Digitized by Google

mit	Schmelzpunkte der Kondensationsprodukte aus 1,3-Methylpentanon	
	aktiv	*inaktiv*
Benzaldehyd . . . . . :	149—151°	157°
m-Nitrobenzaldehyd . . .	150°	174°
Anisaldehyd	193°	197—198°
Piperonal	159°	166—167°
Zimtaldehyd	153,5°	148°

Zwecks Kondensation von *i-1,3-Methylcyclopentanon* mit *Aceton* wurde folgender Ansatz gemacht.

Je 50 g Methylpentanon wurden mit 29 g Aceton und 240 ccm 5 prozentiger Natriumäthylatlösung vermischt. Die sich bald rot färbende Flüssigkeit wurde, anfangs in der Kälte, dann bei Zimmertemperatur 36 Stunden sich selbst überlassen. Es resultierten 16 g einer unter 15 mm bei 86—90° siedenden Fraktion. Diese bildete leicht ein *Semicarbazon*, das bei 210° schmolz und seinen Schmelzpunkt auch beim Umkrystallisieren nicht änderte. Das daraus durch Zerlegung mit Schwefelsäure gewonnene ungesättigte Keton $C_9H_{14}O$ zeigte folgende Eigenschaften:

Siedep. 203—205°, $d_{21} = 0{,}9315$, $n_D = 1{,}4846$ bei 21°.

	Ber. für $C_9H_{14}O$	Gef.
M	41,22	42,43

0,1381 g gaben 0,3964 CO_2 und 0,1262 H_2O.

	Ber. für $C_9H_{14}O$	Gef.
C	78,20	78,28
H	10,17	10,22

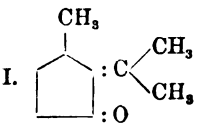
Das *Oxim* bildet sich leicht und schmilzt bei 89°. (Der Schmelzpunkt des Oxims der *aktiven* Verbindung wurde seinerzeit zu 85—87° gefunden. S. a. a. O.) Bei der Behandlung des Ketons mit Hydroxylamin nach der Vorschrift[1]), die Harries für Gewinnung des Campherphoronhydroxylamins verwendete, wurde ein höher schmelzendes Additionsprodukt erhalten.

Die Molekularrefraktion des ungesättigten Ketons

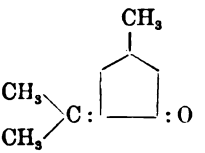
[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 1343 (1899).

Digitized by Google

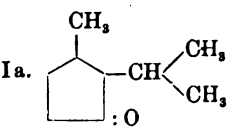
spricht dafür, daß eine konjugierte Doppelbindung vorliegt, womit gleichzeitig auch das Vorhandensein einer semicyclischen Bindung folgt, da (wie in der Einleitung schon hervorgehoben ist) das Acetonmolekül in das cyclische Keton unter Wasserbildung eintritt. Die Kondensation mit dem meta-Keton kann aber in doppelter Weise erfolgen. Es kann die Verbindung



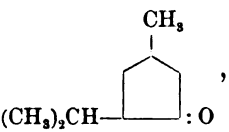
oder



entstehen. Die Untersuchung hat gezeigt, daß dem ungesättigten Keton Formel II zukommt. Es ließ sich das aus der Untersuchung der aus dem zugehörigen *gesättigten* Methylisopropylcyclopentanon erhältlichen Oxydationsprodukte erschließen. Wenn man nämlich die beiden Ketone

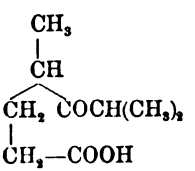


und

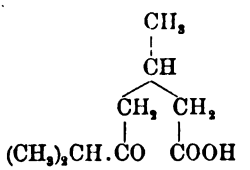


also 1-Methyl-2-isopropylcyclopentanon(3) und 1-Methyl-4-isopropylcyclopentanon(3) der Oxydation mit Chromsäure unterwirft, müssen zwei verschiedene Ketosäuren entstehen, nämlich:

aus Ia



aus IIa



Ia muß sich weiter zu *α-Methylglutarsäure*, IIa zu *β-Methylglutarsäure* abbauen lassen. Da, wie nachher gezeigt werden wird, die *β*-Säure erhalten wurde, ist die Konstitution der zugehörigen Verbindungen festgestellt.

Digitized by Google

4. 1-Methyl-4-isopropylcyclopentanon-3.

Diese Verbindung (s. Formel IIa) wurde aus dem ungesättigten Keton nach dem Paalschen Reduktionsverfahren leicht gewonnen und hat (aus dem Semicarbazon regeneriert) folgende Eigenschaften:

Siedep. 186—187°, $d_{20} = 0{,}8850$, $n_D = 1{,}4392$ bei 20°.

	Ber. für $C_9H_{16}O$	Gef.
M	41,61	41,63

0,1402 g gaben 0,3967 CO_2 und 0,1381 H_2O.

	Ber. für $C_9H_{16}O$	Gef.
C	77,07	77,17
H	11,36	11,08

Der Geruch ähnelt dem des Menthons.

Das *Semicarbazon* schmilzt bei 179°.

Das *Oxim* schmilzt bei 66°.

Bei der Behandlung mit Hypobromitlauge liefert das Keton kein Bromoform. Dagegen läßt es sich ziemlich glatt durch Oxydation mit Chromsäure abbauen.

4,8 g Chromtrioxyd wurden in 3 Mol. verdünnter Schwefelsäure (1:2) gelöst und tropfenweise zu einer Lösung von 4 g Keton in Eisessig gegeben. Die sofort eintretende Reaktion wurde schließlich durch Erwärmen auf dem Wasserbad zu Ende geführt und dann nicht verbrauchtes Keton und der größte Teil der Essigsäure mit Wasserdampf abgeblasen. Der Rückstand wurde ausgeäthert.

Nach dem Verdampfen des Äthers wurde die zurückbleibende Säure in einer offenen Schale mehrfach mit Wasser auf dem Wasserbade eingedampft, um alle flüchtigen Säuren zu entfernen. Auf Zusatz von Semicarbazidlösung fiel ein *Semicarbazon* aus, das bei 164° schmolz und diesen Schmelzpunkt beim Umkrystallisieren beibehielt.

0,2595 g gaben 0,4979 CO_2 und 0,1944 H_2O.

	Ber. für $C_{10}H_{19}O_3N_3$	Gef.
C	52,36	52,33
H	8,35	8,38

Digitized by Google

Es war also aus dem Keton $C_9H_{16}O$ die zu erwartende *Ketosäure* $C_9H_{16}O_3$ entstanden. Die durch Umsetzung mit Hydroxylamin gewonnene *Oximsäure* schmolz bei 76—77°.[1])

Die freie Ketosäure wurde nunmehr weiter mit Chromsäure oxydiert, um die daraus zu erwartende Dicarbonsäure zu erhalten. Die in üblicher Weise isolierte zweibasische Säure wurde, nachdem sie, um alle flüchtigen Fettsäuren zu entfernen, mit Wasserdampf behandelt und dann auf dem Wasserbad eingedampft war, im Exsiccator sofort fest. Sie schmolz zunächst unscharf und es konnte zweifelhaft bleiben, ob man es mit α- oder β-Methylglutarsäure zu tun habe. Nach den vorliegenden Angaben soll *α-Methylglutarsäure* bei 76—78° schmelzen[2]), die inaktive *β-Säure* bei 85—86°.[3])

Nach mehrfachem Ausziehen mit Benzol-Ligroin-Gemisch und dem Umkrystallisieren aus Wasser und Abpressen wurde die Säure in das *Silbersalz* verwandelt.

0,2002 g gaben 0,1196 Ag.

	Ber. für $C_5H_8O_4Ag_2$	Gef.
Ag	59,96	59,74

Es lag also Methylglutarsäure vor.

Die aus dem Silbersalz durch Zerlegung mit Chlorwasserstoff regenerierte Säure schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Äther bei 85—86°. Da nach den vorliegenden Angaben die α-Methylglutarsäure niedriger schmilzt, lag also die β-Säure vor und damit ist die oben gegebene Formel II für das ungesättigte Keton $C_9H_{14}O$ und Formel II[a] für das gesättigte bewiesen.

---

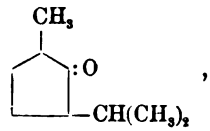
[1]) Die Beziehungen dieser Säuren zu den sehr ähnlichen s. Z. aus Dihydropulegenon und Pulegen gewonnenen [diese Annalen **327**, 135, 140, 155 (1903)] sollen noch näher untersucht werden.

[2]) Diese Annalen **218**, 153 (1883).

[3]) Diese Annalen **192**, 134 (1878); Ber. d. d. chem. Ges. **25**, 266 (1892). Eine genaue Festlegung des Schmelzpunkts auch der *aktiven* Säure und ebenso der Vergleich einiger Derivate der aktiven und inaktiven Modifikation wäre sehr erwünscht.

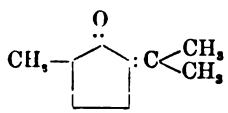
Digitized by Google

Das 1-Methyl-4-isopropylcyclopentanon-3 ist isomer mit *Dihydropulegenon = Dihydrocampherphoron*, d. h. mit 1-Methyl-3-isopropylcyclopentanon-2,



das bei 184—185° siedet, also nur um 2° niedriger als die isomere Verbindung. Die Werte für Dichte und Brechungsexponent fallen fast zusammen.[1])

Den Kondensationsverlauf zwischen *1,2-Methylpentanon* und *Aceton* durchzuführen erübrigte, denn diese Reaktion ist, nachdem ich die erfolgreichen Versuche mit 1,3-Methylpentanon veröffentlicht hatte (a. a. O.), von Bouveault ausgeführt[2]), der dabei zum *Campherphoron*



gelangte, was nach dem nunmehr klargestellten Verhalten der Fünfringketone auch verständlich ist.

5. Kondensation von Cyclohexanon mit Aceton.

Zur Anwendung kamen 250 g Cyclohexanon, 145 g Aceton und 1200 ccm 5 prozentiger Natriumäthylatlösung. Das gewünschte Kondensationsprodukt wurde mit 23 Proz. Ausbeute als eine unter 24 mm zwischen 89 bis 90° siedende Flüssigkeit erhalten. Das daraus dargestellte *Semicarbazon* enthielt in Äther lösliche Bestandteile (Schmelzp. 137°), die ausgezogen wurden. Der größte, in Äther unlösliche, Teil schmolz nach dem Umkrystallisieren bei 144—145°. Daraus wurde das freie Keton durch Zerlegung mit Oxalsäure dargestellt. Es zeigte folgende Eigenschaften:

[1]) Vgl. diese Annalen **327**, 136 (1903).

[2]) Compt. rend. **130**, 415 (1900); Bull. Soc. chim. III, **23**, 160 (1900); Chem. Zentralbl. **1900** I, 604.

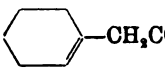
Digitized by Google

Siedep. 203—204°, $d_{19} = 0{,}9375$, $n_D = 1{,}4736$.

	Ber. für $C_9H_{14}O$	Gef.
M	41,22	41,34

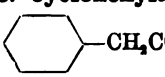
Das *Oxim* des Ketons ist flüssig und siedet unter 20 mm bei 135°.

Da die Molekularrefraktion des Kondensationsprodukts das Fehlen einer konjugierten Doppelbindung anzeigt, folgt für das Keton die Konstitution:



Der Beweis dafür, daß man es mit einem extracyclischen Keton dieser Formel zu tun hat, ergab sich aus der Untersuchung des zugehörigen gesättigten Ketons, das man durch Reduktion mit Hilfe der Paalschen Methode daraus sehr leicht erhalten kann.

6. Cyclohexylaceton,



Die in üblicher Weise dargestellte und durch Schütteln mit Permanganat von allen ungesättigten Anteilen befreite Verbindung wurde zunächst in das *Semicarbazon* verwandelt, das nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol bei 171—172° schmolz.

Das daraus in Freiheit gesetzte Keton zeigte folgende Konstanten:

Siedep. 200°, $d_{20} = 0{,}9050$, $n_D = 1{,}4514$ bei 20°.

	Ber. für $C_9H_{16}O$	Gef.
M	41,61	41,68

0,1828 g gaben 0,5173 CO_2 und 0,1834 H_2O.

	Ber. für $C_9H_{16}O$	Gef.
C	77,07	77,18
H	11,36	11,23

Bei der Behandlung mit Hypobromit ließ sich das Keton unter Bromoformabscheidung mit sehr guter Ausbeute in die bei 30—31° schmelzende *Cyclohexylessigsäure* (Hexahydrophenylessigsäure) überführen. Diese wurde durch Überführung in das bei 166—167° schmelzende *Amid* und die Analyse des *Silbersalzes* noch weiter identifiziert.

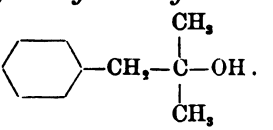
Digitized by Google

0,2064 g gaben 0,0894 Ag

	Ber. für $C_8H_{15}O_2Ag$	Gef.
Ag	43,29	43,31

Das Cyclohexylaceton habe ich früher schon auf anderem Wege, nämlich durch Destillation eines Gemenges von hexylessigsaurem und essigsaurem Salz dargestellt.[1]) Der Schmelzpunkt des *Semicarbazons* ist damals zu 165 bis 166° angegeben. Durch wiederholtes Umkrystallisieren hat er sich auf den oben angegebenen Schmelzpunkt von 171—172° bringen lassen. Dagegen hat sich die Angabe von Freundler[2]), der den Schmelzpunkt zu 182,5° angibt, nicht bestätigen lassen.

Cyclohexyltrimethylcarbinol,



Diesen Alkohol, der mit den bekannten Menthanolen, $C_{10}H_{19}OH$, isomer ist, kann man leicht durch Einwirkung von Magnesiumjodmethyl auf Cyclohexylaceton darstellen. Er ist flüssig und riecht terpineolartig.

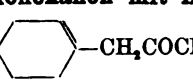
Siedep. 208°, $d_{20} = 0{,}902$, $n_D = 1{,}4627$ bei 20°.

	Ber. für $C_{10}H_{19}OH$	Gef.
M	47,55	47,61

0,1878 g gaben 0,5277 CO_2 und 0,2243 H_2O.

	Ber. für $C_{10}H_{20}O$	Gef.
C	76,84	76,64
H	12,92	13,26

7. Kondensation von 1,4-Methylcyclohexanon mit Aceton.

1,4-Methylcyclohexenaceton,  .

Die Verbindung wurde unter denselben Bedingungen wie die vorige mit etwa 17 Proz. Ausbeute aus den Komponenten erhalten.

Das durch das Semicarbazon (s. u.) hindurch gereinigte ungesättigte Keton hat folgende Eigenschaften:

[1]) Diese Annalen **353**, 300 (1907).

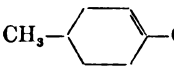
[2]) Chem. Zentralbl. **1906** I, 935.

Digitized by Google

Siedep. 216—217°, $d_{21} = 0{,}916$, $n_D = 1{,}4672$ bei 21°.

	Ber. für $C_{10}H_{16}O$	Gef.
M	45,82	46,06

Das ungesättigte Keton riecht etwas anisartig und ähnlich dem Δ^3-Tetrahydro-p-acetyltoluol[1])



als dessen höheres Homologes es betrachtet werden darf.

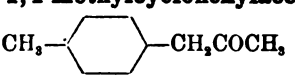
Das *Oxim* des Ketons ist flüssig. Das *Semicarbazon* schmilzt bei 122—123°.

0,2207 g gaben 0,5105 CO_2 und 0,1798 H_2O.

	Ber. für $C_{11}H_{19}ON_3$	Gef.
C	63,11	63,09
H	9,16	9,11

Durch Reduktion nach Paal wurde aus dem ungesättigten Keton das gesättigte dargestellt.

8. 1,4-Methylcyclohexylaceton,



hat folgende Eigenschaften:

Siedep. 214—215°, $d_{21} = 0{,}8930$, $n_D = 1{,}4499$ bei 21°.

	Ber. für $C_{10}H_{18}O$	Gef.
M	46,22	46,33

0,1880 g gaben 0,5358 CO_2 und 0,2016 H_2O.

	Ber. für $C_{10}H_{18}O$	Gef.
C	77,85	77,73
H	11,77	11,99

Das *Semicarbazon* schmilzt bei 166°.

Mit Hypobromit behandelt liefert das Keton glatt die bei 73—74° schmelzende *1,4-Methylcyclohexylessigsäure.*[2])

Analyse des *Silbersalzes*:

0,2514 g gaben 0,1034 Ag.

0,2838 g „ 0,4311 CO_2 und 0,1451 H_2O.

	Ber. für $C_9H_{15}O_2Ag$	Gef.
C	41,20	41,42
H	5,75	5,72
Ag	41,03	41,13

[1]) Diese Annalen **360**, 54 (1908).

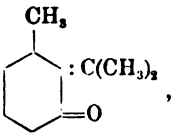
[2]) Diese Annalen **381**, 95 (1911).

Digitized by Google

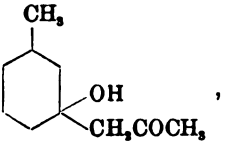
9. Kondensation von 1,3-Methylcyclohexanon mit Aceton.

1,3-Methylcyclohexenaceton.

Das *aktive* 1,3-Methylcyclohexanon hat seinerzeit zuerst zu den Kondensationsversuchen gedient, von denen hier die Rede ist[1]), und über die Bedingungen, der Kondensation und die Eigenschaften des aus den Komponenten leicht zu erhaltenden ungesättigten Ketons $C_{10}H_{16}O$ ist dem früher Mitgeteilten nichts wesentlich Neues hinzuzufügen. Wohl aber ist über die Konstitution der Verbindungen jetzt Klarheit gewonnen. Man hat es nicht, wie früher als wahrscheinlich angesehen wurde, mit einem ortho-Pulegon

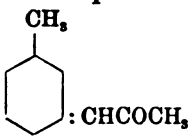


zu tun, vielmehr vollzieht sich, wie eingangs bereits erörtert ist, die Kondensation unter primärer Bildung des Aldols,

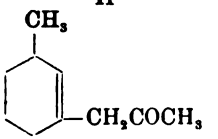


aus dem unter Wasserverlust folgende drei Verbindungen entstehen können:

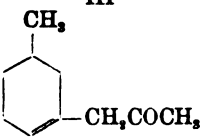
I



II



III

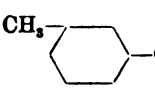


Formel I erscheint wegen der normalen Molekularrefraktion des Ketons und wegen der schweren Reduzierbarkeit der Äthylenbindung ganz ausgeschlossen. Es kann nur II oder III, oder ein Gemenge beider vorliegen. Die Entscheidung darüber ist noch nicht endgültig getroffen. Aus allen angeführten Verbindungen

[1]) Diese Annalen **300**, 268 (1898).

Digitized by Google

muß bei der Reduktion aber ein und dasselbe einheitliche *1,3-Methylcyclohexylaceton* zu erhalten sein und der Nachweis, daß diese Verbindung dabei wirklich entsteht, ist mit aller Schärfe geführt worden. Außer dem *aktiven* 1,3-Methylcyclohexanon (aus Pulegon) ist auch die *inaktive* Verbindung (dargestellt durch Reduktion aus m-Kresol nach Sabatier) der Kondensation mit Aceton unterworfen. Die Eigenschaften des gewonnenen, mit Pulegon isomeren, ungesättigten, extracyclischen Ketons entsprachen ganz den früher ermittelten.[1]) Für die inaktive, durch das Semicarbazon nicht weiter gereinigte Verbindung wurde nämlich gefunden: Siedep. 214—217°, $d_{21} = 0{,}918$, $n_D = 1{,}4704$. Das *inaktive, durch mehrfache Krystallisation aus Methylalkohol von leichter löslichen Anteilen befreite Semicarbazon* schmolz bei 150—151°, während das *aktive* in seiner schwer löslichen Modifikation[2]) bei 144° schmilzt.

10. 1,3-Methylcyclohexylaceton,  .

Das aus aktivem Material durch Reduktion nach Paal gewonnene, durch Behandlung mit Permanganat von allen ungesättigten Anteilen befreite und bloß durch fraktionierte Destillation gereinigte Keton wies folgende Eigenschaften auf:

Siedep. 212—214°, $d_{21,5} = 0{,}8915$, $n_D = 1{,}4496$ bei 21,5°.

	Ber. für $C_{10}H_{18}O$	Gef.
M	46,22	46,39

Die physikalischen Konstanten der Verbindung liegen den für Menthon ermittelten ($d = 0{,}8941$, $n_D = 1{,}4496$) ziemlich nahe, aber die Dichte ist etwas niedriger, und während der Geruch des ungesättigten Ausgangsketons an Pulegon erinnert, riecht die gesättigte Verbindung nicht nach Menthon, sondern besitzt den Geruch anderer bekannter extracyclischer Ketone.

---

[1]) Diese Annalen **300**, 270 (1898).

[2]) Diese Annalen **300**, 269 (1898).

Digitized by Google

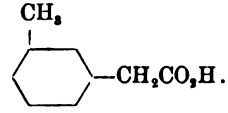
Die untersuchte Verbindung war *linksdrehend.*

0,1820 g gaben 0,5210 CO_2 und 0,1933 H_2O.

	Ber. für $C_{10}H_{18}O$	Gef.
C	77,85	78,07
H	11,77	11,88

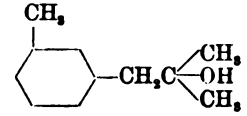
Das *Oxim* ist flüssig, das *Semicarbazon* schmilzt bei 154°.[1])

Bei der Oxydation mit Hypobromit liefert das Keton in guter Ausbeute die flüssige, unter 30 mm bei etwa 152° siedende *1,3-Methylcyclohexylessigsäure,*



Durch Behandlung mit Magnesiumjodmethyl wurde das 1,3-Methylcyclohexylaceton in das

1,3-Methylcyclohexyl-trimethylcarbinol,



übergeführt. Der Alkohol siedete unter 20 mm bei 117° und konnte nicht zum Erstarren gebracht werden.

0,1168 g gaben 0,3333 CO_2 und 0,1344 H_2O.

	Ber. für $C_{11}H_{21}OH$	Gef.
C	77,64	77,83
H	13,03	12,68

Der Schmelzpunkt des *Phenylurethans* lag bei 126°.

Der durch Wasserabspaltung aus dem Alkohol gewinnbare Kohlenwasserstoff $C_{11}H_{20}$ zeigte:

Siedep. 186,5—187,5°, $d_{20} = 0{,}8120$, $n_D = 1{,}4546$ bei 20°.

	Ber. für $C_{11}H_{20}$	Gef.
M	50,24	50,75

11. Kondensation von 1,2-Methylcyclohexanon mit Aceton. *1,2-Methylcyclohexenaceton.*

Da sich bei Vorversuchen gezeigt hatte, daß das 1,2-Methylcyclohexanon sich viel schwerer zur Kondensation mit Aceton herleiht als die Isomeren, wurde das

[1]) Das aus der inaktiven Verbindung dargestellte bei 159°.

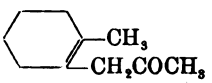
Digitized by Google

durch Zusammenbringen von 100 g 1,2-Methylcyclohexanon, 75 g Aceton und einer Lösung von 30 g Natrium in 600 ccm Alkohol bereitete Gemisch 4 Wochen bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen und dann in eingangs angegebener Weise verarbeitet. Es war viel Mesityloxyd entstanden und nur eine verhältnismäßig geringe Menge des gewünschten Kondensationsproduktes, das in den unter 20 mm bei 92—100° siedenden Anteilen enthalten war und durch wiederholte fraktionierte Destillation herausgearbeitet wurde. Dieser Anteil wurde in das *Semicarbazon* verwandelt, das nach wiederholtem Umkrystallisieren aus verdünntem Methylalkohol bei 173 bis 174° schmolz.

I. 0,2231 g gaben 0,5184 CO_2 und 0,1840 H_2O.
II. 0,1936 g „ 0,4499 CO_2 „ 0,1595 H_2O.

	Ber. für $C_{11}H_{19}ON_3$	Gef. I	Gef. II
C	63,11	63,37	63,36
H	9,16	9,22	9,22

Das durch Zerlegung mit Oxalsäure aus dem Semicarbazon regenerierte *1,2-Methylcyclohexenaceton*, dem man mit großer Wahrscheinlichkeit die Formel



zuschreiben darf, obgleich die Lage der Äthylenbindung experimentell nicht besonders festgestellt ist, zeigte folgende Eigenschaften:

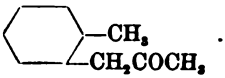
Siedep. 216—217°, $d_{19} = 0{,}936$, $n_D = 1{,}4778$ bei 19°.

	Ber. für $C_{10}H_{16}O$	Gef.
M	45,82	45,95

Dichte und Brechungsexponent sind etwas höher gefunden als bei den beiden Stellungsisomeren, die aus 1,3- und 1,4-Methylhexanon dargestellt sind. Ob das durch die Lage der Äthylenbindungen bedingt ist, die zwischen zwei tertiär gebundenen Kohlenstoffatomen anzunehmen ist, oder ob dem Präparat noch kleine Mengen Fremdkörper anhafteten (wofür die Analysen aber keinen Anhalt geben), ist vor der Hand nicht sicher zu sagen.

Digitized by Google

Man müßte erst die Eigenschaften analog gebauter Körper kennen lernen, um Vergleiche ziehen zu können.

12. 1,2-Methylcyclohexylaceton,  .

Die Reduktion des ungesättigten Ketons zu dem gesättigten nach der Methode von Paal ging in diesem Falle sehr langsam vor sich, was vielleicht durch die Lage der Äthylenbindung bedingt ist. Schließlich mußten die nicht gesättigten Anteile mit Hilfe von Permanganat fortoxydiert werden, um ein von ungesättigten Anteilen ganz freies Präparat zu erhalten, das nun folgende Eigenschaften aufwies:

Siedep. 212—214°, $d_{21}' = 0{,}9050$, $n_D = 1{,}4546$ bei 21°.

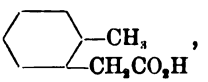
	Ber. für $C_{10}H_{18}O$	Gef.
M	46,22	46,14

0,1634 g gaben 0,4680 CO_2 und 0,1723 H_2O.

	Ber. für $C_{10}H_{18}O$	Gef.
C	77,85	77,87
H	11,77	11,77

Das *Semicarbazon* des Ketons schmolz bei 179°.

Wird das Keton mit Hypobromitlösung geschüttelt, so scheidet sich Bromoform aus. Aus der alkalischen Lösung läßt sich in guter Ausbeute eine Säure isolieren, die als *1-Methylcyclohexylessigsäure,*

 ,

anzusprechen ist. Die Säure ist flüssig.

Analyse des *Silbersalzes*;

0,2299 g gaben 0,0947 Ag.

	Ber. für $C_9H_{15}O_2Ag$	Gef.
Ag	41,03	41,19

Der Schmelzpunkt des *Säureamids* wurde bei 160 bis 161° gefunden.

(Geschlossen den 18. Dezember 1912.)

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Digitized by Google